JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1834

ZWEITER BAND.

MIT VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1834

ZWEITER BAND.

MIT VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

22444

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BISCHOF, BLEY, BRANDES, BUCHNER, DOEBEREINER, HARTMANN, HEEREN, VON KOBELL, LAMPADIUS, MEYER, VON MINUTOLI, OTTO, SCHWEIGGER, SIEMENS, VOGEL UND WURZER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

B

ZWEITER BAND.

MIT VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Heiz- und Verkohlungsapparate.

I.

Beschreibung eines Thermostat,

von

Dr. Fr. Heeren.

Bei Gelegenheit einer Reihe von Gährungsversuchen fand ich mich veranlasst, auf ein Mittel zu denken, um Flüssigkeiten eine längere Zeit hindurch einer sich möglichst gleichbleibenden Digestionswärme auszusetzen, wodurch denn endlich ein Apparat zu Stande kam, dessen Beschreibung hier folgt, und der, der Mode halber, mit dem Namen Thermostat belegt werden mag.

Zwar ist die praktische Chemie noch nicht bis zu dem Grade von Feinheit gediehen, dass bei Digestionen im Allgemeinen eine sich unausgesetzt gleichbleibende Temperatur erforderlich wäre, woran zum Theil der Mangel eines, dieser Anforderung entsprechenden, Mittels Schuld sein mag; allein der technische Chemiker kommt nicht selten in den Fall, gewisse Operationen im Kleinen genau unter denselben äusseren Verhältnissen anzustellen, unter deren Einfluss sie im Grossen vor sich gehn, z. B. Versuche über Färberei, Zuckerbildung, Gährung u. a., bei denen eine gleichmässige Wärme oft mehrere Tage lang unterhalten werden muss. In solchen Fällen kann der vorliegende Apparat die besten Dienste leisten, in so fern man mittelst desselben beliebige Temperaturen, die zwischen 100° C. und der des Zimmers liegen, jede beliebige Zeit

hindurch ununterbrochen unterhalten kann, so zwar, dass die Temperatur nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist. Bei dem Thermostat, der für das Laboratorium der höheren Gewerbeschule zu Hannover nach meiner Angabe angefertigt ist, belaufen sich diese Schwankungen noch nicht auf einen halben Grad C.

Das Wesentliche dieses Apparates besteht in einem grossen Luftthermometer, dessen Kugel sich nebst dem warm zu haltenden Gegenstande in einem Wasserbade befindet. Diesem letzteren wird durch eine untergestellte Spirituslampe nöthigenfalls Wärme zugeführt, jedoch nur so lange, bis die verlangte Temperatur hervorgekommen ist, worauf dann durch eine besondere Vorrichtung eine Klappe über die Lampe gezogen wird, welche die Flamme in ein zur Seite befindliches Abzugsrohr leitet und dadurch die fernere Erwärmung des Wasserbades verhindert. Eine zur Seite stehende Flasche lässt nämlich, so lange die Lampe wirken soll, tropfenweise Wasser in ein kleines Trichterchen mit sehr enger Ausflussöffnung fallen, welches dadurch beschwert, an einem Hebel wirkend die Klappe von der Lampe zurückhält. Die Flasche hört dagegen, sobald die erforderliche Temperatur eingetreten ist, Wasser zu liefern auf, wo sich dann bald das Trichterchen seiner Bürde entleert, leichter wird, und einem kleinen Gegengewichte gestattet, die Klappe über die Lampe zu ziehen.

Um nun das Ausfliessen des Wassers aus der Flasche nach Erforderniss zu bewirken oder zu hindern, wird dieselbe luftdicht verschlossen, und nur eine Röhre, die sich in einer freien Spitze endigt, gestattet der Luft den Ein- und somit dem Wasser den Austritt.

Diese feine Spitze nun bringt man in die aufwärts gebogene Röhre des Luftthermometers so, dass sie sich nahe über der Oberfläche des Quecksilbers befindet, welches dem Luftthermometer als sperrende Flüssigkeit dient. Sobald nun die Temperatur die verlangte Höhe erreicht, mithin das gestiegene Quecksilber die feine Oeffnung der Luftröhre abgeschlossen hat, hört das Einströmen der Luft und somit das Auströpfeln des Wassers auf, worauf alsbald die Klappe über die Lampe gezogen und die fernere Erwärmung unterbrochen wird.

Sinkt nun nach einiger Zeit die Temperatur und mit ihr das Quecksilber, so wird die Oeffnung der Luftröhre wieder frei, es gelangt wieder Luft in die Flasche, und das Trichterchen, alsbald mit Wasser gefüllt, zieht die Klappe von der Lampe wieder zurück, um das Wasserbad mit neuer Wärme zu versorgen. Dieses Spiel geht nun fort, solange die Flasche mit Wasser und die Lampe mit Spiritus versehen ist.

Da nun begreiflicherweise selbst sehr geringe Aenderungen in dem Stande des Quecksilbers hinreichen, um das zeitgemässe Absperren oder Oeffnen des haarfeinen Luftröhrchens zu Stande zu bringen, ohne dass dabei, wegen der Cohäsion der Quecksilbertheile unter einander, ein Eintreten des Quecksilbers in die Röhre und dadurch veranlasste Verstopfung derselben zu befürchten ist, so leuchtet es ein, dass dieser Apparat ohne Schwierigkeit bis zu der angegebenen, und wohl noch einer grösseren Empfindlichkeit in der Wirkung gebracht werden kann.

Detaillirte Beschreibung des Thermostat.

Hiezu Tab. I. Fig. 1.

A. Das Wasserbad; bestehend aus einem Kasten von verzinntem Eisenblech, dessen Boden sich in *a* befindet,

b. das vierkantige Abzugsrohr von Eisenblech,

c. die Klappe. Diese hängt an einer leicht drehbaren Welle, welche in der Figur nur durch einen Punkt angedeutet, und so lang ist, dass das eine, mit dem zweiarmigen Hebel *e* versehene Ende seitwärts unter dem Wasserbade hervorragt. Die Lager, in welchen sich die Welle dreht, sind in der Figur weggelassen.

Der Hebel *e* trägt mit dem einen Arme an einem seidenen Faden das kleine Trichterchen *f*, mit dem anderen Arme ein kleines Gegengewicht, welches gerade schwer genug sein muss, um den leeren Trichter heben, und zugleich die Klappe *c* über die Flamme der Lampe *d* bringen zu können. Es lässt sich leicht auf irgend eine beliebige Weise bewirken, dass die Klappe nur bis zu einer gewissen Weite vorgebracht werden kann, etwa bis sie mit dem Horizonte einen Winkel von 45° macht. Das Gegengewicht muss dagegen leicht genug sein, um durch das Trichterchen, sobald es mit Wasser

grösstentheils gefüllt ist, überwälzt werden zu können und der Klappe zu gestatten, die senkrechte herabhängende Stellung anzunehmen.

f. Ein kleines, sehr leichtes, vor der Lampe ausgeblasenes Trichterchen, dessen Oeffnung durch einen aus baumwollnem Garn zusammengedreheten Docht soweit verstopft ist, dass nach dem Anfüllen des Trichters mit Wasser das Auströpfeln desselben nur langsam, etwa ein Tropfen pr. Sekunde, erfolgt, und welcher etwa $\frac{1}{2}''$ aus der untern Mündung des Trichters hervorragt. Statt des Dochtes dem Trichter eine sehr feine Oeffnung zu geben, ist wegen der leichten Verstopfung durch Staubtheilchen, Fäserchen und dergleichen nicht zulässig.

g. Die Kugel des Luftthermometers. Man kann dazu sehr gut ein sogenanntes Digerir- oder Kochgläschen nehmen, von etwa 14 Cubikzoll Rauminhalt. Der Hals wird mit einem sehr guten, durchbohrten Korke verschlossen, die gläserne Röhre hindurch geführt, und ein, durch Kochen mit Wasser erweichter Hals eines Kaoutschoukfläschchens sehr fest übergebunden.

Die unter einem rechten Winkel gebogene Röhre reicht bis zu dem Punkte *i*, und ist in die etwas weitere, rechtwinklich gebogene, von der Büchse *h* herabkommende Röhre möglichst weit hineingesteckt, und durch Umbinden eines mit Aether benetzten Kaoutschoukstreifens luftdicht mit derselben verbunden.

h. Eine hölzerne, oben offene, mit einem Schraubengange versehene Büchse, in welcher die massive Schraube *k*, genau passend, aber sehr leicht drehbar, nöthigenfalls bis auf den Boden hinab geschraubt werden kann, wodurch dann der ganze innere Raum der Büchse angefüllt ist. In den Boden dieser Büchse sind die beiden Röhren *i* und *l* vermittelst Siegellack eingeschmolzen; die letztere dieser Röhren kann etwa $1\frac{1}{3}$ Linien im Lichten halten, ist unter einem Winkel von 60—70° gebogen und an dem einen Ende in einer, mit der obern Mündung der Büchse gleichen Höhe, wie die Figur

zeigt, erweitert, um hier als kleines Reservoir dienen zu können.

Der Zweck dieser Büchse besteht darin, ein Reservoir für das Quecksilber zu bilden, welches aus der Kugel des Luftthermometers getrieben wird. Durch die darin bewegliche Schraube ist es leicht, den Rauminhalt dieses Reservoirs jedesmal genau zu begränzen, so dass zwar das aus der Kugel getriebene Quecksilber gerade darin Platz findet, dass aber bei der geringsten Zunahme der Temperatur, wobei noch mehr Quecksilber ausgetrieben wird, dieses keinen Raum mehr findet, und somit genöthigt wird, das Quecksilber in der Röhre *l* zum Steigen zu bringen.

B. Eine Flasche, die mindestens 3 Pfund Wasser fassen muss. Der ziemlich weite Hals derselben ist durch einen luftdicht schliessenden Kork verschlossen, durch welchen vier Röhren geführt werden. Zwei derselben, *m* und *n*, endigen sich nahe unter dem Korke, und dienen nur dazu, die Flasche mit Wasser zu füllen, ohne sie von der Stelle rücken zu dürfen, indem beim Eintrichtern des Wassers durch die eine derselben, die andere der Luft einen Ausweg gestattet, worauf dann beide mit kleinen Korken verschlossen werden.

Das dritte Rohr *o* reicht fast bis auf den Boden der Flasche hinab und ist hier schräg abgeschliffen, an dem obern Ende aber rechtwinklich gebogen, und steht hier durch eine biegsame Röhre *p* mit dem gekrümmten und in eine feine Spitze von etwa $\frac{1}{10}$ Linie innerem Durchmesser ausgezogenen Glasröhrchen *q* in luftdichter Verbindung. Eine zu diesem Zweck brauchbare luftdichte biegsame Röhre verfertigt man äusserst leicht aus den bekannten spiralförmig gewundenen Messingfedern, um welche man einen mit Aether benetzten Streifen von dünnem Kaoutschouk legt und durch sehr fest umgewundene Seide befestigt.

Um die Spitze der Luftröhre *q* innerhalb der Röhre *l* genau feststellen zu können, stützt sich *q* gegen einen Träger *r* und wird durch eine umgeschlagene, dann durch den obern Theil des Trägers laufende und mittelst eines Wirbels *s* anzuziehende Schnur befestigt. Die vierte Röhre *t* endlich reicht ebenfalls bis fast auf den Boden der Flasche, und ist, wie die Figur zeigt, heberförmig gekrümmt. Das kurze, aufwärts ge-

bogene Ende derselben kann vor der Lampe etwas dünner gezogen werden, so dass die Oeffnung etwa ½ Linie inneren Durchmesser behält; diese muss auf einem feinen Schleifsteine ganz gerade abgeschliffen werden.

Ein an der unteren Seite beledertes Stückchen Kork ist an dem oberen Ende eines Drathes befestigt, welcher mit zweien ringförmigen Biegungen die dünne Röhre leicht umschliesst, und dem Korke zur senkrechten Führung dient. Eine kleine sehr schwache Drathfeder hält den Kork von der Oeffnung der Röhre entfernt, so lange nicht der, mittelst eines Fadens *u* mit dem Trichter verbundene Drath abwärts gezogen, und dadurch die Röhre verschlossen wird. Es ist noch zu bemerken, dass sich die Mündung dieser Röhre senkrecht über dem Trichter befinden und ungefähr 1 Zoll tiefer liegen muss, als die untere schräge Mündung der Röhre *o*. Auch ist es nöthig, den Trichter möglichst nahe unter dem Hebel *e* anzubringen, um ein zu starkes Hin- und Herbaumeln desselben zu verhüten (in der Zeichnung ist er, der Deutlichkeit halber, sehr tief herabhängend dargestellt); ferner muss der Faden *u* genau so lang sein, dass das Trichterchen erst dann, wenn es seinen tiefsten Stand erreicht, die Mündung der Röhre durch Anziehen dieses Fadens verschliesst.

Die Kugel des Luftthermometers enthält so viel Quecksilber, dass sie bei der Temperatur von 100° beinahe, aber noch nicht völlig, leer, also bei gewöhnlicher Temperatur etwa so weit mit Quecksilber gefüllt ist, dass noch zwei Dritttheile ihres Raumes mit Luft erfüllt bleiben. Auch die hölzerne Büchse, so wie die Röhre *l* sind mit Quecksilber versehen.

Das Luftthermometer kann auf die Art innerhalb des Wasserbades angebracht werden, dass sich die horizontale Röhre desselben durch ein kurzes, in die Seitenwand des Kastens eingeschraubtes oder eingelöthetes, und etwa 1″ nach Aussen vorstehendes Rohr erstreckt, und durch umgebundenes Kaoutschouck wasserdicht damit vereinigt ist. Hierdurch hat man zugleich die Bequemlichkeit, das Luftthermometer erforderlichen Falls leicht herausnehmen zu können. —

Gebrauch und Wirkungsart dieses Apparates.

1) Nachdem die Flasche mit kaltem Wasser, und das Wasserbad mit Wasser von der verlangten Temperatur bis zum

Bedecken des Luftthermometers angefüllt worden, nimmt man, wenn sich in der Büchse viel Quecksilber angesammelt haben sollte, so viel heraus, dass der Boden nur noch einige Linien hoch davon bedeckt bleibt, und schraubt nun die Schraube so weit hinein, dass sie nicht nur das Quecksilber berührt, sondern dasselbe in der Röhre *l* merklich in die Höhe treibt.

Um hierauf den Heber *t* mit Wasser zu füllen, verschliesst man die feine Luftröhre *q* mit dem Finger, während man durch die Röhre *m* Luft in die Flasche bläst. Nachdem diess beschafft ist, wird *m* wieder verkorkt. Nunmehr befestigt man die feine Luftröhre dergestalt innerhalb der Röhre *l*, dass ihre Mündung die Mitte der convexen Oberfläche des Quecksilbers gerade berührt, worauf man die Lampe anzündet und den Apparat sich selbst überlässt.

2) Es leuchtet ein, dass die Röhre *t* als Heber wirkt. Weil aber die Luft nur durch die bis auf den Boden der Flasche herabreichende Röhre *o* eindringen kann, so wird nach dem Principe des so äusserst sinnreichen Gay-Lussac'schen Filtrir- und Aussüss-Apparates *) der Druck und die Geschwindigkeit des ausfliessenden Wassers einzig und allein abhängen von dem vertikalen Abstande der Ausflussöffnung und der untern Mündung der Röhre *o*, also immer dieselbe bleiben, die Flasche mag voll oder fast entleert sein. Wird nun das Ausfliessen des Wassers aus dem Heber durch Oeffnung der feinen Luftröhre gestattet, so füllt sich in wenigen Augenblicken der Trichter, sinkt herab, und verschliesst dadurch die Ausflussöffnung; inzwischen beginnt nun das allmahlige Auströpfeln durch den Docht, wobei der Trichter nach kurzer Zeit so weit entleert wird, dass er ein wenig steigt und die Oeffnung des Hebers frei macht, wodurch er dann sogleich wieder mit Wasser gefüllt wird, und von Neuem sinkt, während dessen die Lampe fortfährt, dem Wasserbade Wärme zuzuführen. Erst dann, wenn durch Absperrung der feinen Luftröhre der Heber kein Wasser mehr liefern kann, vermag das Trichterchen sich ganz zu entleeren, in die Höhe zu steigen, und die Flamme der Lampe in das Abzugsrohr zu leiten.

*) Eine Beschreibung desselben findet man in Berzelius Lehrbuch. 4. 2.

3) Da die Ausdehnung der Luft für jeden Grad C gleich 1st 0, 00375 ihres Volumens bei 0°, so würden beim Steigen der Temperatur des Luftthermometers um 1°, die vielleicht darin enthaltenen 16000 Cubiklinien Luft um 60‴ Cub. zunehmen, und, im Fall die Röhre horizontal läge und 2,167‴ □ innere Durchschnittsfläche hätte, das Quecksilber in derselben um 27,6‴ fortgetrieben werden. Allein, weil diese Röhre nicht füglich horizontal liegen kann, sondern vertical oder schräg aufwärts gerichtet sein muss, so wird der aus dem Steigen des Quecksilbers erwachsende Druck auf die Luft des Thermometers rückwirken, und ein verhältnissmässig geringeres Steigen des Quecksilbers veranlassen. Die Weite, bis zu der das Quecksilber in der Röhre bei einer Erwärmung von 0° bis auf 1° C. fortgetrieben wird, findet sich aus der Formel

$$x = \frac{a.\,b.\,A}{\frac{b}{2} - \frac{A}{2}\sin\alpha + \sqrt{\left(\frac{A\sin\alpha - b}{2}\right)^2 + Aab\sin\alpha}} - A$$

worin x diese Weite, b den Barometerstand, a die Zahl 1,00375, A einen Bruch, dessen Zähler das Volumen der eingeschlossenen Luft, dessen Nenner die Durchschnittsfläche der Röhre, und α den Winkel bezeichnet, unter welchem die Röhre gegen den Horizont geneigt ist.

Bei dem nach meiner Angabe ausgeführten Thermostat ist $A = \frac{16000}{2,167} = 7383,479‴$, und $\alpha = 25°$, woraus sich $x = 2\,4/5‴$ ergiebt (für den mittleren Barometerstand von 336‴). Man ersieht aus dieser Formel, dass, je enger die Röhre im Verhältniss zu dem Inhalte der Kugel, und besonders, je kleiner der Winkel α genommen wird, um so grösser der Werth von x ausfällt.

4) Die Flamme der Spirituslampe muss sich natürlich nach der zu unterhaltenden Temperatur richten und braucht bei niederen Wärmegraden nur sehr klein zu sein. Bei höheren Temperaturen aber ist es nöthig, um zu grossen Wärmeverlust zu vermeiden, den Apparat nicht nur mit einem Deckel zu verschliessen, sondern diesen sowohl, wie auch die Seitenwände mit dick ausgepolsterten Ueberzügen zu bekleiden, welche auch bei niederen Temperaturen bleiben können. Nur bei solchen Wärmegraden, die den des Zimmers nicht viel übersteigen,

müssen diese Polster abgenommen werden, weil sonst auch bei bedeckter Lampe durch das erhitzte Abzugsrohr eine Zunahme der Temperatur möglich ist.

5) Da bei höheren Temperaturen auf der Oberfläche des Wasserbades eine starke Verdunstung statt findet, so ist es nöthig, diesen Wasserverlust zu ersetzen, wozu sich der Gay-Lussac'sche Apparat zum Aussüssen, von welchem im Vorhergehenden schon eine Anwendung gemacht wurde, vorzüglich qualificirt. Der Heber kann durch eine Oeffnung im Deckel des Wasserbades reichen, und muss sich bis unter die Oberfläche des Wassers erstrecken. —

Die Haupt-Unvollkommenheit dieses Apparates liegt wohl darin, dass die Erwärmung des Wasserbades noch eine Zeit lang fortgeht, nachdem bereits die feine Luftröhre verschlossen ist; weil eines Theils das Trichterchen einige Zeit braucht, um sich zu entleeren, anderen Theils die in der Wasserflasche angesammelte Luft sich in Folge der Wirkung des Hebers ein wenig ausdehnen, und somit noch etwas Wasser nachfliessen lassen kann. Es ist daher rathsam, die Flasche nicht zu selten mit Wasser zu füllen; doch reichen die darin enthaltenen 3 Pfund Wasser hin, um nöthigenfalls (z. B. während der Nacht) den Apparat 10 bis 12 Stunden hindurch in Thätigkeit zu halten.

Liessen sich diese Unvollkommenheiten durch einfache Mittel vermeiden, so würden die Schwankungen der Temperatur wahrscheinlich noch bedeutend geringer ausfallen, als die bei der gegenwärtigen Organisation vorkommenden von fast $\frac{1}{2}^{0}$ C.

Ich schliesse diese Beschreibung mit der Bemerkung, dass ein jeder, dem nur der Gebrauch einer Glasblaselampe zu Gebote steht, sich den beschriebenen Apparat, bis auf wenige Theile, selbst verfertigen, und somit ohne bedeutende Kosten verschaffen kann.

II.

Beschreibung eines, für die ununterbrochene Verkohlungsarbeit construirten, zunächst für die Verkohlung der Braunkohlen und des Torfes bestimmten und für erstere auch in Ausführung gebrachten Ofens; nebst Bemerkungen über die Anwendbarkeit desselben bei andern technischen Anstalten,

von

August Roscher,
vormaligem Königl. Preuss. Hütten-Beamten.

Die immer mehr steigende und allgemein anerkannte Nothwendigkeit grösstmöglichster ökonomischer Beachtung der Brennmaterialien, namentlich des, in vielen Gegenden immer kostbarer werdenden, Holzes, hat in neuerer Zeit wichtige Verbesserungen bei vielen Feuerstätten, welche in grossen technischen Anstalten sowohl, als auch bei den bürgerlichen Gewerben nöthig sind, zur Folge gehabt. Mit mehr oder minderm Erfolge erstreckten sich diese, die möglichste Ersparniss des Brennmaterials beabsichtigenden, Bemühungen, auch auf die Verbesserung der Feuerstätten in unsern Wohngebäuden und es kann nicht bestritten werden, dass daraus im Allgemeinen wirklich schon sehr grosse Ersparnisse hervorgegangen sind.

Dieses Bestreben zur Vervollkommnung unserer Feuerungs-Vorrichtungen jeder Art, durch richtigere Anwendung der Theorie des Luftzuges und der, auf physikalischen Grundsätzen beruhenden, die bestmöglichste Benutzung der aus dem Brennmateriale zu entwickelnden Hitze bezweckenden Constructionen, bahnten zugleich der, nun immer mehr sich verbreitenden, Anwendung der Stein- und Braunkohlen, so wie des Torfes, an die Stelle des Holzes, den Weg; man überwand bei letzterer viele, früher für unbesiegbar gehaltene Schwierigkeiten und er-

freute sich, ausser der Erreichung des ökonomischen Zweckes, sehr oft auch noch überdiess der, weit grösserer, früher nicht gehoffter, Effecte.

Wenn wir uns nun schon von den, immer noch fortgesetzten, Bemühungen um diesen Gegenstand später auch noch erfolgreichere Resultate versprechen dürfen, so ist doch bisher hie und da schon so viel erreicht worden, dass grosse Quantitäten Holzes denjenigen Gewerben erhalten worden sind, welche ohne dieses Brennmaterial nicht fortbestehen könnten, oder wenigstens, bei höherem Preisse desselben, in Betreff ihrer Fabrikate nicht mit denen anderer Gegenden concurriren könnten. Unter diesen Gewerben behauptet wohl das Eisengewerbe, in allen seinen vielseitig verzweigten Branchen, den ersten Platz, da es, wo nicht ganz gut geeignete Steinkohlen nahe zu haben — die übrigens doch auch nicht in jedem Falle und für alle Arbeiten anwendbar sind — unerlässlich sehr grosser Massen Holzes bedarf. Den Bemühungen vieler kenntnissreichen und denkenden Hüttenmänner verdanken wir so manche wichtige, die Verminderung des Holzaufganges bei den Hüttenwerken bezweckende Einrichtung und Betriebs-Veränderung; doch vorzüglich nöthig erschien auch noch eine grössere Berücksichtigung der Verkohlungs-Arbeit, gleich wichtig in Bezug auf die Güte des Products, als in Rücksicht des Holzaufwandes selbst.

Wer auch nur oberflächlich mit der Verkohlung in Meilern, so wie sie noch jetzt, häufig höchst unvollkommen, betrieben wird, bekannt ist, dem wird das Mangelhafte dieses Verfahrens, das Unsichere in Hinsicht der Menge und Güte der erhaltenen Kohle, die theils von dem Winde und Wetter, theils von andern Zufälligkeiten und der Lokalität, so wie noch überdiess von der Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit des Köhlers abhängig ist, nicht entgangen sein und er wird eine Vervollkommnung dieses Processes wünschen müssen. Hie und da ist nun zwar, vorzüglich durch die Heranbildung geschickter, treuer und ordentlicher Köhler und eine strengere Controlle bei dieser Arbeit, viel geschehen; doch sind dergleichen Einrichtungen fast nur bei einzelnen grossen Eisenhüttenwerken anzutreffen und leichter auszuführen gewesen, während die Mehrzahl derselben, vorzüglich die vielen kleinen Werke, auf

eben dem Wege fortarbeitet, den man in früherer Zeit betreten hatte. Aber auch den angestrengtesten Bemühungen um die Vervollkommnung der Meiler-Verkohlung wird es nie ganz gelingen können, die Mängel derselben völlig zu beseitigen, das Product stets nach Wunsche zu erhalten und sich eines gleichen, auf den höchsten Ertrag von Kohle berechneten, Ausfalls zu sichern; desshalb war es wohl höchst wichtig, einen ganz andern Weg zu versuchen, um mit grösserer Sicherheit und Oekonomie diess unentbehrliche Material aus dem Holze sich darstellen zu können. Man fand denselben bei der Verkohlung des Holzes in eingeschlossenen Räumen — Oefen — die man, verschiedentlich abgeändert, gegenwärtig zu einem hohen Grade der Vollkommenheit gebracht und auch schon hie und da bei Hüttenwerken im Grossen mit Vortheil angewendet hat. Eine vorzüglichere Qualität der gewonnenen Kohle und ein weit vortheilhafterer Ausfall in Rücksicht der Menge derselben, sind die wesentlichen Vorzüge dieser Methode, welche gewiss schon häufigere Anwendung gefunden haben würde, wenn nicht einige wohl zu berücksichtigende Umstände derselben Schwierigkeiten entgegenstellten. Die erste ist wohl der erforderliche Kostenaufwand, den ein einigermaassen bedeutendes Hüttenwerk haben würde, wenn es die Anlage so vieler Oefen ausführen wollte, als nöthig sein würden, um wenigstens den grössern Theil seines Kohlenbedarfs auf diesem Wege darstellen zu können, und eine zweite die, die Hölzer aus den oft entfernt oder zerstreut umher liegenden Schlägen zur Verkohlungs-Anstalt zu schaffen.

Diese Umstände, welche die bisher erfundenen Verkohlungsöfen nicht aller Orten mit dem Vortheile anwendbar machen, der in der Sache selbst begründet ist, dürfen jedoch nicht von weitern Versuchen, die Oefen-Verkohlung allgemeiner in Anwendung zu bringen, zurückschrecken, denn Abänderungen in der Construction und Bauart derselben können ja doch nach und nach dahin führen, dass sowohl der erste Umstand nicht mehr so erheblich, der andere aber durch Vortheile in der Arbeit oder dem Ausfalle des Products wieder ausgeglichen wird. Der Gegenstand ist von zu grosser und allgemeiner Wichtigkeit, um ihn nicht mit aller Aufmerksamkeit verfolgen und alle Erfahrungen, die auf ihn Bezug haben, sammeln zu wollen, damit man doch vielleicht endlich zu einer

Construction gelange, welche den Verhältnissen, wenigstens des grössern Theils solcher technischen Anstalten, denen die Kohle ein wichtiges Material ist, mehr als bisher entspricht. Alle dahin zweckenden Vorschläge und Mittheilungen darüber angestellter Versuche werden daher, und um so mehr, dem sich dafür interessirenden Publikum jederzeit willkommen sein, je mehr sie von den schon bekannten Verfahrungsarten abweichen, und gewiss wird man sich, durch die Zusammenstellung und Vergleichung solcher Ideen und Erfahrungen, dem Ziele immer mehr nähern, die Verkohlung in Meilern mit der in Oefen allgemeiner vertauscht zu sehen.

Die vorliegenden Blätter haben den Zweck, in der Beschreibung eines, von mir zunächst für die Verkohlung der Braunkohlen und des Torfes erfundenen, Ofens, einen dergleichen Beitrag zu liefern, mit dem ich noch einen andern und zwar den verbinde, diesen Ofen auch noch zu anderweiter technischer Anwendung in Vorschlag zu bringen. Ich werde in gegenwärtiger Abhandlung zuerst

die Beschreibung des Verkohlungs-Ofens und des Verfahrens bei der Verkohlung der Braunkohlen, liefern, dann

einige Vorschläge zur Anwendung desselben bei der Verkohlung des Holzes geben und zuletzt

einige Worte über die Anwendbarkeit dieses Ofens zu andern technischen Zwecken, sagen.

Die Braunkohle in ihren verschiedenen Abänderungen ist schon ziemlich lange in so mancher holzarmen Gegend als ein ganz vorzüglicher Stellvertreter des Holzes bekannt und ihre Anwendung zu den verschiedenartigsten Feuerungen breitet sich immer mehr aus. Wir sehen sie nicht bloss zur Heizung der Stubenöfen, zu Kesselfeuerungen aller Art und auch bei den Backöfen benutzt, sondern auch in Bierbrauereien und Branntweinbrennereien, in Salz-, Vitriol-, Alaun- und andern Siedereien, zur Feuerung unter den Dampfmaschinen-Kesseln und selbst beim Kalk- und Ziegelbrennen angewandt. Zur Benutzung für andere technische Zwecke, welche bedeutend höhere Hitzgrade als den zuletzt genannten erfordern, ist die Braunkohle im Allgemeinen nicht geeignet und nur an einigen

wenigen Punkten findet sie sich von einer solchen Beschaffenheit, dass sie im Ansehen, in ihrer Härte und übrigem Verhalten von der gewöhnlich vorkommenden sehr abweichend, sich mehr der Steinkohle nähert und eine so intensive Flamme zu entwickeln vermag, um auch bei Glashütten mit Vortheil benutzt werden zu können.

Bei allen obengenannten Feuerungen geschieht die Verwendung der Braunkohlen in ihrem *rohen* Zustande und zwar entweder als Stückkohle, bei den mehr kompacten Arten derselben, oder als zu Ziegel geformter Kohle, bei denen Sorten, welche weniger zusammenhaltend und leicht zerreiblich, dem Zerfallen sehr unterworfen sind. Ein ganz anderes Verhalten zeigt sie jedoch im *verkohlten* Zustande, wo sie, wenn sie nicht zu unrein, oder mit zu vielen erdigen Stoffen vermengt ist, eine, nicht nur der Holzkohle mehr oder weniger gleichkommende, sondern sehr oft dieselbe weit übertreffende Kohle liefert, welche die Stelle der Holzkohlen, oder der Coaks, vollkommen ersetzt, ja letzteren häufig in Hinsicht mancher Eigenschaften noch vorzuziehen ist, wie ich diess in der Folge ausführlicher zeigen werde.

Zu näherer Beurtheilung der Eigenschaften und Vorzüge der, aus den meisten Braunkohlen-Sorten zu gewinnenden, Kohle führte mich schon vor sieben Jahren eine Reihe von Versuchen, welche ich mit Braunkohlen aus verschiedenen Gegenden in der Absicht anstellte, die Anwendung dieses Minerals zu vermannigfaltigen, um die ausgebreiteten und mächtigen Lager desselben noch mehr als bisher und wo möglich noch vortheilhafter zu benutzen. Nicht ganz unbekannt mit den an verschiedenen Orten angestellten Versuchen wegen Verkohlung der Braunkohlen, von denen mir jedoch kein besonders erhebliches oder günstiges Resultat bekannt geworden ist, fand ich, als ich dieselbe dieser Bearbeitung ebenfalls unterwarf, sehr bald, welche Hindernisse und Schwierigkeiten sich entgegenstellen, um zu einem erwünschten Resultate zu gelangen. Vorzüglich bestehen diese in der Neigung der Braunkohle, beim Trocknen und Verkohlen leicht zu zerreissen und sich dadurch zu sehr zu zerkleinen und dann, wenn sie verkohlt sind, schwerer zu erlöschen als andere Kohlen, ja selbst, wie ich diess bei einigen Sorten gefunden habe, sich sogar wieder

zu entzünden, wenn sie die Luft berühren, bevor sie längere Zeit erkaltet und vor dem Luftzutritt geschützt worden sind. Diese Hindernisse können bei Verkohlungs-Versuchen in Meilern gar nicht beseitigt werden und auch durch die Anwendung der, für die Holz-Verkohlung gelungensten, Oefen würde man seinen Zweck nicht vollkommen erreichen können; daher sah ich mich genöthiget, von der bisher bekannten Construction der Verkohlungs-Oefen und dem dabei üblichen Verfahren ganz abzuweichen und construirte einen Ofen, mittelst welchen und des dabei befolgten Verfahrens es möglich ward, obige Hindernisse zu entfernen. Diese Verkohlungs-Methode hat zugleich den Vorzug vor allen andern, dass die Arbeit ununterbrochen fortgesetzt werden kann und man auch im Stande ist, den Hitzgrad, bei welchem die Verkohlung erfolgen soll, zu verstärken oder zu schwächen, daher man es auch in der Gewalt hat, die Qualität des Products nach Wunsche liefern zu können.

Die Versuche, welche ich mit den verkohlten Braunkohlen, welche ich in der Folge Coaks nennen will, von verschiedenen Feuerarbeitern vor dem Gebläse anstellen liess, gaben die besten Resultate, indem sie sich theils wie harte Holzkohlen, theils noch besser als diese verhielten und ohne Anstand Eisen und Stahl dabei geschmiedet und geschweisst werden konnte. Dieser günstige Erfolg bewog mich, um Ertheilung eines landesherrlichen Privilegiums zur Errichtung einer solchen Verkohlungs-Anstalt für Braunkohlen in hiesiger Gegend (Gera) nachzusuchen, wo man seit ohngefähr 12 Jahren ein bedeutendes Braunkohlen-Lager für fürstliche Rechnung abbauet. Ich bezweckte dabei, den hiesigen und benachbarten Feuerarbeitern, da die Holzkohlen in diesen Gegenden ziemlich kostbar sind, ein anderes Feuermaterial als die, durch die Entfernung ebenfalls ziemlich hoch zu stehen kommende, Steinkohle, die jedoch bekanntlich nicht zu allen Feuerarbeiten dient, zu liefern, und so begründete ich vor ohngefähr 5 Jahren die Anlage, deren Beschreibung ich nun folgen lassen will.

Beschreibung der Verkohlungs-Anstalt und des Verfahrens bei der Verkohlung der Braunkohlen.

Die ganze Anlage besteht in einem Trockenschuppen mit

den nöthigen Trockengestellen, und in einer Anzahl Hürden für die zu trocknenden Braunkohlen und einem für zwei Verkohlungsöfen eingerichteten Hüttengebäude.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Braunkohlen beim Trocknen dem Zerreissen sehr unterworfen sind. Diess Verhalten zeigt zwar die eine Sorte mehr als die andere, immer aber erfolgt dasselbe am meisten, wenn sie, der Sonne, dem abwechselnden Regen, oder auch einem zu starken Luftzuge (bevor sie etwas abgetrocknet sind) ausgesetzt werden. Es ist desshalb das erste Erforderniss, dieselben, sobald sie aus der Grube kommen, gegen den Anfall der Sonne und des zu starken Luftzuges zu schützen und sie, je eher je besser, unter eine Bedachung zu bringen.

Für das allmählige und vollkommene Abtrocknen der Braunkohlen fand ich den, von mir dazu erbauten, Trockenschuppen sehr zweckmässig, dessen einfache Einrichtung es möglich macht, ihn ohne Abbildung beschreiben zu können.

Das ganze, von Holz und durch Riegelwände aufgeführte, Gebäude ist bis an das Gebälke 5 Ellen in Säulen hoch, hat eine Länge von 21¼ Ellen und eine Breite von 14¾ Ellen Leipziger Maas, im Lichten, ist mit Schindeln gedeckt und mit Bretern gedielt. Vor allen 4 Wänden befinden sich von aussen Läden, die, mit eisernen Bändern versehen, aufgestellt oder herabgelassen werden können, je nachdem es erforderlich ist. Bloss auf derjenigen kurzen Seite, welche der Wetterseite abwärts gekehrt steht, befinden sich zwei Thüren zum Ein- und Ausfahren der Braunkohlen. Damit das ganze Gebäude vollkommen trocken und auch unter den Dielen luftig steht, ruht es mit seinen Schwellen auf einzeln aufgemauerten kleinen und ohngefähr ¾ Ellen hohen Pfeilern.

In diesem Gebäude sind, nach der Länge desselben, 3 Trocken-Gestelle aufgerichtet, wovon ein jedes sechs, durch Latten gebildete, Trockenböden enthält. Ein jedes Gestelle ist 18 Ellen lang und 2½ Ellen breit und ihre Einrichtung zu grösserer Deutlichkeit auf Tab. I. durch die Ansichten A. und B. vorgestellt.

Die etwa 3½ Zoll im Quadrat starken Säulen *a*, deren jedes Gestell 10 Paar hat, sind unten in die Schwellen des Gebäudes gezapft, oben aber in die Balken desselben eingelassen

und mit starken Nägeln befestigt. Jedes Säulenpaar hat 6 Riegel *b*, die ohngefähr ½ Elle von einander entfernt sind und jeder Riegel 18 Einschnitte *c*, von 1¼ Zoll Breite und ¾ Zoll Tiefe, zum Einlegen schwacher, sogenannter Spalierlatten *d*, welche die Böden zum Aufschichten der zu trocknenden Braunkohlen bilden. Um das Herabrollen der letztern an den Seiten zu verhindern, sind diese mit gewöhnlichen Latten *e* umgeben, doch die mit *f* bezeichneten nur etwa 1¾ Elle lang, um sie, zum Behuf des Füllens und Ableerens der Böden, wegnehmen und dann wieder einlegen zu können, wozu die Säulen bei *g* gelocht, bei *h* aber ausserdem noch mit einem Einschnitte versehen sind, durch welche die Latten in das Loch gelegt werden.

Durch die gleichweite Entfernung der Gestelle von einander werden vier gleichbreite Gänge im Gebäude gebildet, welche so viel Raum darbieten, um überallhin gelangen und das Füllen und Ableeren bequem verrichten zu können.

Der Raum, welchen der Boden unter dem Dache des Trokkenschuppens enthält, kann entweder zur Aufstellung noch zweier kleinerer Trockengestelle dienen, oder, wenn man diess vorziehen sollte, so zum Trocknen der Braunkohlen benutzt werden, dass man dieselben in pyramidalen oder prismatischen Haufen locker aufschichtet.

Ueber die Arbeit des Füllens und Ableerens der Lattenböden, wozu man sich von Weiden oder Wurzeln geflochtener Körbe und Schwingen bedient, ist eigentlich, ihrer Einfachheit wegen, nicht viel zu sagen nöthig. Die Braunkohlen-Stücke werden, so hoch als der Raum von einem Boden zum andern gestattet, und so locker als es geschehen kann, aufgeschichtet und zwar, entweder durch die Oeffnungen, welche beim Herausnehmen der Latten *f* entstehen, oder, was noch eine Erleichterung der Arbeit sein würde, wenn diese Oeffnungen dadurch noch mehr vergrössert würden, dass man auch die übrigen Latten *e* zum Einlegen und Herausheben einrichtete. Das Ableeren der Böden kann auf zweierlei Weise geschehen und zwar entweder durch das Herabnehmen der Kohlen durch die nämlichen Oeffnungen, welche aus dem Ausheben der Latten entstehen, oder, indem man die Lattenböden durch Herausziehen der Spalierlatten entfernt, wobei, wenn von dem ober-

sten Boden angefangen wird, die Braunkohlen-Stücke nur einen ganz geringen Fall erleiden, der ihnen nicht nachtheilig ist. Sind die Latten bis zum Boden des Schuppens entfernt, so kann die Braunkohle dann bequem von den Dielen aufgefasst werden, wobei sie von oben immer allmählig nachrollt. Wenn das letzte Verfahren angewandt wird, so hat man den Vortheil eines bequemern Füllens der Böden, indem man dann mit dem untersten den Anfang macht. Ist nämlich der unterste Lattenboden eingelegt und bis zur Höhe des zweiten angefüllt, so werden die Latten desselben nun auch eingelegt und nach Füllung dieses Bodens so fortgefahren, bis sämmtliche Böden mit Braunkohlen angefüllt sind. Zu den höheren Lattenböden gelangt man durch angelehnte, leicht tragbare, Treppen.

Nach dem Stande des Trockenschuppens und nach der mehr oder weniger ruhigen Luft, der wärmern oder kühlern, stärker oder schwächer trocknenden Witterung, richtet sich das vermehrte oder verminderte Lüften der Läden. In den ersten Tagen nach dem Füllen müssen die Läden ganz geschlossen bleiben, wenn ein scharf trocknender Wind weht, bei stillem Wetter dürfen sie etwas gelüftet werden, was durch Unterstellen kürzerer oder längerer Stützen geschieht. Sind die Kohlen etwas abgetrocknet, so darf das Lüften verstärkt werden, immer aber nur allmählig und mit Berücksichtigung der Windrichtung, so dass die Läden, welche dem Anfalle des Windes zugekehrt sind, oft ganz geschlossen bleiben müssen. Je mehr die Kohlen abgetrocknet sind, desto mehr dürfen sie dann auch dem Luftzuge ausgesetzt werden.

Ueber die Zeit, welche das Trocknen erfordert, lässt sich daher gar nichts bestimmen. So abweichend die Kohlen in Hinsicht ihrer natürlichen Feuchtigkeit, der Sorte nach, sind, so verschieden ist erstere auch oft an den Kohlen von den verschiedenen Punkten einer und derselben Grube. Die Zeit des Trocknens hängt desshalb von ihrer Eigenthümlichkeit und ebenso von der Grösse der Stücke ab, so wie von der Witterung und der mehr oder mindern Wartung derselben. Sie kann in 10 — 14 Tagen, aber auch erst in 3 — 4 Wochen erfolgen.

Ein vollkommnes Trocknen der Kohlen, bevor sie in den Ofen kommen, ist höchst nöthig, wenn sie nicht von der, noch

im Innern eingeschlossenen, Feuchtigkeit zu sehr zersprengt werden sollen. Man thut wohl, dafür zu sorgen, dass die Stücke möglichst gleiche Grösse, wenigstens für jedes Trockengestell, haben, damit nicht, wenn dieselbe sehr verschieden ist, wegen der grössern Stücke vielleicht die bedeutendere Masse der kleinern länger als nöthig auf den Trockenböden bleiben muss. Je grösser die Stücke von der Grube zu erhalten sind, desto besser ist es, da sie ohnediess durch das Hin- und Herschaffen sich noch zerkleinen und auch durch das Verkohlen selbst ihr Volumen bedeutend vermindert wird, was vorzüglich bei den milden, weichen Erdkohlen der Fall ist.

Um die Anlage mehrerer, der etwas kostspieligen, Trokkenschuppen zu ersparen, habe ich mich noch kleinerer, bedeckter Trockengestelle, in Form von Hürden, mit Vortheil bedient, wie sie auf Tab. II. Fig. C. und D. abgebildet sind. Ich habe sie vorzüglich zum Trocknen der grossen Braunkohlenstücke benutzt und sie tragbar eingerichtet, indem das Dach bei *i i* abgehoben werden kann und die von den Latten *m* und den Bändern *n* zusammengehaltenen 6 Säulen *k* auf untergelegten Steinen stehen. Von diesen Hürden habe ich 12 Stück, wovon jedes ohngefähr 6 Ellen lang, 1 Elle 22 Zoll breit und 2 Ellen 3 Zoll in Säulen hoch ist. Sie werden, von den kurzen Seiten aus, gefüllt und ausgeleert, indem die Lattenstücke *l* nicht festgenagelt, sondern nur lose auf die Latten *m* gelegt sind. Nach dem Füllen des ganzen Gestells wird das vorher abgehobene Dach wieder aufgesetzt und von beiden Seiten noch so viel Braunkohle unter dasselbe gehäuft als thunlich ist.

Ich gehe nun zu der Beschreibung des Verkohlungsofens über und bemerke zuvörderst über das Gebäude, worin er sich befindet, Folgendes: Dasselbe ist mit Riegelwänden aufgeführt, im Ganzen 28½ Ellen lang, 13½ Ellen breit und 5½ Ellen in Säulen hoch. Die Fachwände sind mit Mauerziegeln ausgesetzt und das Dach mit Ziegeln gedeckt. Es enthält einen, für zwei Verkohlungsöfen hinreichenden, Hüttenraum von 23½ Ellen Länge und 13 Ellen Breite, nebst einer kleinen Stube und Kammer für die Arbeiter.

Der auf Tab. I. durch Fig. A. B. C. D. E. F. vorgestellte Verkohlungs-Ofen ist, im Allgemeinen betrachtet, ein

langer, ansteigend geführter Kanal, der an seinem tiefsten Puncte mit einer Feuerung, an seinem höchsten aber mit einer, durch das Dach der Hütte geführten, Esse versehen ist. In diesem Kanale liegen mit Braunkohlen gefüllte, durch senkrecht vorgesteckte Eisenstäbe gehaltene, gusseiserne Cylinder, die aber, auf dieser geneigten Ebene, in dem Kanale herab, der Feuerung entgegen rollen, wenn jene in die Höhe gezogen werden.

Aus dieser allgemeinen und kurzen Beschreibung dieses Ofens geht schon der doppelte Zweck desselben hervor, nämlich:

die allmählige stufenweise Erwärmung des zu verkohlenden Materials, die nach und nach bis zum Verkohlungshitzgrade gesteigert und dadurch das Zerreissen desselben vermieden wird, und

die ununterbrochen mögliche Fortsetzung der Verkohlungsarbeit, durch Einlegen gefüllter kalter Cylinder und Herausbringen der vollkommen durchgekohlten.

Bevor ich nun die nähere Beschreibung des Ofens und seiner einzelnen Theile beginne, will ich erst die Abbildung eines Cylinders Fig. E. F. G. H. und J. Tab. II. näher erklären.

Ein solcher Cylinder ist von Gusseisen, 1 Elle 1 Zoll hoch und 14¾ Zoll im Durchmesser. Die Eisenstärke beträgt ⅜ Zoll, so dass sein Durchmesser im Lichten 14 Zoll bleibt. Etwa einen halben Zoll tiefer als der obere Rand desselben läuft, wie bei Fig. E. sichtbar, ein ¼ Zoll starker und ½ Zoll breit vorspringender Rand an der einen Fläche des Cylinders herum, der zwei sich gegenüberstehende, 1 Zoll breite Ausschnitte O hat. Auf diesem Rande ruht ein, ebenfalls gusseiserner, ⅜ Zoll starker und 14 Zoll im Durchmesser haltender Deckel, dessen Ansicht in den drei Figuren G. H. und J. gegeben ist. Ein solcher Deckel hat in der Mitte sechs, etwa einen Zoll von einander entfernte, ohngefähr einen Viertelzoll weite Löcher, welche zur Entweichung der flüchtigen Stoffe aus der Braunkohle dienen. Zwei Knöpfe von geschmiedetem Eisen *p*, *p*, Fig. G. und J. dienen zum Anfassen beim Einlegen und Ausheben des Deckels und zugleich als Nieten für die, an die untere Seite des Deckels angesetzten, ebenfalls geschmiedeten Riegel *q*, *q*, welche beim Schliessen des Cylinders in die Ausschnitte *o*, *o*, gelassen werden, wodurch sie unter

den hervorspringenden Rand des letztern kommen. Hierauf wird der Deckel etwa um ¼ seines Kreises gedreht und auf diese Weise der Cylinder geschlossen. Knöpfe und Riegel können jedoch auch gleich an den Deckel gegossen sein, was wohlfeiler zu stehen kommen und noch haltbarer sein würde, da bekanntlich das geschmiedete Eisen dem Abbrennen mehr unterworfen ist, als das Gusseisen; auch ist man beim Aufnieten der Riegel leicht der Gefahr ausgesetzt, die Deckel zu zersprengen.

Der nun folgenden nähern Beschreibung des Verkohlungs-Ofens lasse ich, zu mehrerer Deutlichkeit, eine kurze Erklärung der, auf Tab. I abgebildeten, Ansichten desselben vorangehen.

Fig. A ist die Seiten-Ansicht in der ganzen Länge des Ofens. Bei derselben ist das Arbeitsloch *q*, durch den aufgezogen vorgestellten Schieber geöffnet sichtbar; ein Theil der Ofenwand ist als nicht vorhanden gezeichnet, um sechs neben einander liegende Cylinder bemerkbar zu machen, und sechs Spählöcher *o* sind ohne die hineingehörenden Stöpsel vorgestellt.

Fig. B. ist die hintere Ansicht des Ofens mit aufgeschlagener Blechthüre.

Fig. C. Ansicht des Ofens von oben, wobei ein Theil der Decke abgenommen vorgestellt ist. Der Durchschnitts-Punct der Esse ist bei Fig. A durch die punctirte Linie 1....1 angegeben.

Fig D. Durchschnitts-Ansicht über dem Roste, mit der, tiefer als die Hüttensohle liegenden, Feuergrube, vom Anfange des Ofens bis an den mittlern Pfeiler desselben gezeichnet, nach der Linie 2....2. Fig. F, die zugleich die Hüttensohlen-Linie ist.

Fig. E. Vordere Ansicht des Ofens, mit geöffnetem Spählоch und geschlossenem Arbeitsloche.

Fig. F. Durchschnitts-Ansicht des Ofens mit seiner Feuergrube nach der Linie 3....3 der Fig. A, C und D.

Alle Dimensionen sind nach Leipziger Ellen-Maasse zu verstehen und die, bei den Ansichten befindlichen, punctirten Linien stellen entweder dahinter oder tiefer liegende Ofentheile vor.

Der Verkohlungsofen ist mit einer, zur Hervorbringung des zum Verkohlen der Braunkohlen nöthigen Hitzgrades angemessenen Feuerung versehen, welche zwei Roste hat die durch eine aufgemauerte Zunge *a*, Fig. D und F, von einander getrennt sind. Wo sich beide endigen, ist auch das Ende der Zunge, so dass hinter derselben die Flamme von dem Feuerungsmateriale beider Roste vereinigt in einem gemeinschaftlichen Feuerkanale (Fuchse) in die Höhe zieht und bei *b*, Fig. A, in den Kanal des Ofens tritt. Wenn sie denselben durchzogen hat, entfernt sich der sie begleitende Rauch durch die Esse *c*, welche bis zum Dache hinaus geführt ist. Da die Feuerung dieses Ofens mit Braunkohlen-Stücken vorgenommen wird, so war es zur Unterhaltung einer gleichmässigen Hitze nothwendig, denselben mit zwei Rosten zu versehen und beim Feuern selbst zu beobachten, dass das Schüren abwechselnd geschieht, so dass, wenn der eine abgebrannte Rost frische Braunkohlen erhält, der andere noch im lebhaften Brande sich befindet. Der Grund zu dieser Einrichtung liegt in der langsamer als bei andern Brennmaterialien erfolgenden Entzündung der Braunkohlen, die vorzüglich bei derjenigen Sorte spät eintritt, mit welcher ich es hier zu thun habe und es würde bei jedesmaligem Schüren eine Abkühlung des Ofens erfolgen, wenn derselbe nur mit *einem* Roste versehen wäre, vorzüglich weil ich, der Ersparniss wegen, die Einrichtung getroffen habe, das Feuer mit nassen Braunkohlen, wie sie aus der Grube gefördert werden, zu unterhalten.

Die Feuerungs-Roste liegen etwa ¼ Elle tiefer als die Hüttensohle *x*, *y*, Fig. F, was rücksichtlich des bedeutende Ansteigens des Ofens, wegen bequemeren Herausnehmens und Einlegens der Cylinder nöthig war, und desshalb wurde die bis an den Pfeiler *d* reichende Feuergrube nothwendig, deren Sohle 2 Ellen 4 Zoll tiefer als die der Hütte gelegen ist und zu welcher man mittelst einer Treppe von 4 Stufen *e* Fig. D, gelangt.

Die Roste bestehen aus einzelnen gegossenen Eisenstäben von 1 Elle 15 Zoll Länge, die 1½ Zoll stark, oben eben so breit und nach unten etwas verjüngt sind. Sie ruhen auf den ebenfalls gegossenen Trägern *f* Fig. D, und können, nach Erforderniss, näher oder entfernter von einander gelegt werden.

Vor den Rosten sind die Schürlöcher *g*, mit Thüren von Eisenblech *h*, Fig. F. versehen, welche, nach jedesmaligem Einschüren, wieder geschlossen werden. Unter den Rosten, welche für ihre ganze Länge einige Zoll Ansteigen haben, befinden sich die Aschenfälle, deren Sohle 1 Elle 21 Zoll vom Roste entfernt liegt und die gleiche Weite mit der Breite des Rostes haben. Von der Sohle herauf sind dieselben vorn, des Herausschaffens der Asche und des Luftzutritts wegen, 22 Zoll hoch offen, in ihrer übrigen Höhe bis an die Roste aber durch eine Ziegelwand geschlossen, die auf einer bei *i*, *i*, eingelegten Eisenschiene ruht, was zur Erleichterung der Arbeit vor diesem Theile des Ofens nöthig war.

Die über den Rosten gespannten Gewölbe, sind von denselben 14 Zoll hoch und, in gleichem Verhältnisse mit ersteren, ansteigend geführt. Die Aschenfälle sind, wie bei Fig. F. sichtbar ist, ebenfalls durch die Zunge *a* von einander getrennt.

Der Canal des Ofens (dessen ganze Länge 16½ Ellen beträgt) ruht, wie man aus der Zeichnung sieht, auf zwei Bogen, wesshalb es nöthig ist, der Feuerung und den beiden Pfeilern einen guten Grund zu verschaffen. Er hat, bei seiner Länge von 13 Ellen 4 Zoll, nämlich von der Feuerung bis zur Esse, 12 Zoll stark aufgemauerte Wände und ist mit grossen, 4 Zoll starken Platten *k*, Fig. F, gedeckt, die noch durch eine 3 Zoll hohe Ziegelschicht verstärkt sind. Damit das Feuer die im Ofen liegenden Cylinder auch von unten bestreichen kann, enthält der Kanal, in seiner ganzen Länge, an beiden innern Seiten, gemauerte, 5 Zoll hohe und 9 Zoll breite Laufbahnen *l*, *l*, Fig. A, B, C, und F, auf welchen die Cylinder ruhen und herabrollen. Die, den Kanal während der Arbeit stets anfüllenden, 20 Cylinder werden durch, zur Decke eingelassene, Stäbe von geschmiedetem Eisen an dem Herabrollen gehindert und so in ruhiger Lage erhalten. Diese Stäbe *m*, welche am deutlichsten bei der Fig. F. sichtbar sind und für welche sich kleine Löcher in der Decke befinden, stehen am Heerde des Kanals in, der Stärke derselben angemessenen, ohngefähr 2 Zoll tiefen Gräben *n*, Fig. C, damit sie nicht durch den Druck der Cylinder aus ihrer senkrechten Stellung gedrängt werden können. Noch bemerke ich bei diesem Theile des Ofens, dass beide Wände des Kanals vor jedem Cylinder

ein Spähloch *o* haben, das mit einem in der Länge der Stärke der Wand gleichkommenden, mit einem vorstehenden Knopfe zum Anfassen versehenen, genau passenden Stöpsel von Thon, oder anderer guten Ziegelmasse, geschlossen ist. Ein solches Spähloch befindet sich auch noch an der Stirn des Ofens, bei *p*, Fig. A, und C, und ihr Zweck ist, sowohl die Wärme des Ofens und den Verkohlungsstand der Cylinder durch sie beobachten, als auch letztere, mittelst eines eisernen Stabes, in ihre richtige Lage bringen zu können, wenn einer oder der andere vielleicht, durch schiefes Einlegen veranlasst, bei seinem Laufe nach und nach in eine unrichtige Lage gekommen sein sollte.

Das eigentliche Arbeitsloch *q*, Fig. A, durch welches die Cylinder aus dem Ofen genommen werden, ist mit einer Platte geschlossen, welche bei *r*, in einem Falze läuft. Sie hängt an zwei Kettenstücken, welche in der eisernen Kappe *s*, des mit einer Zugstange versehenen Schwengels *t*, eingehakt sind und kann daher leicht aufgezogen und niedergelassen werden. Vor dem Arbeitsloche ist eine, oben horizontale, dann aber zur Hüttensohle geneigte Brücke *u*, Fig. A, C, E und F, aufgemauert, auf welche die Cylinder gezogen und von ihr dann zur Hüttensohle herabgelassen werden.

Ueber die Esse des Ofens ist noch Folgendes zu bemerken: Der Fang an derselben *v*, *w*, *x* und *y*, hat bei *z*, Fig. A und B, eine, der Höhe und Weite des Kanals gleichkommende, Oeffnung, vor welche eine, bei Fig. B, angegebene Blechthüre herabgeschlagen werden kann, die bei dieser Figur aufgeschlagen und durch eine Falle festgehalten vorgestellt ist. Ueber dieser Oeffnung, welche zum Einlegen der Cylinder dient, ist die Oeffnung des Fanges nur 16 Zoll breit; sie verjüngt sich jedoch bei aufsteigender Höhe in Hinsicht der Weite und Länge immer mehr, bis zu den Dimensionen einer gewöhnlichen etwas weiten Esse.

Zur bequemern Arbeit beim Einlegen der Cylinder sowohl, als zur Beobachtung des Ganges der Verkohlung, ist hinter der Esse (vor dem so eben beschriebenen Einlegloche) ein 18 Zoll hoher, eben so breiter und 1½ Elle langer Tritt angebracht. Das Heraufbringen der gefüllten Cylinder zu der eben beschriebenen Oeffnung *z*, erleichtert eine sehr einfache, auf der Zeich-

nung jedoch nicht angegebene Vorrichtung. Sie besteht aus zwei, etwa 6 Zoll in Quadrat haltenden, ohngefähr 12 Zoll von einander entfernten Stücken Holzes, deren unteres Ende in der Hüttensohle fest steht, deren oberes Ende aber auf dem Vorsprunge der Esse *tz*, auf- und eingelegt, wodurch eine schiefe Ebene zum Hinaufrollen der Cylinder gebildet wird.

Die oben beschriebenen Laufbahnen *l*, *l*, Fig. A, B, C, und F, sind von *ttzz* Fig. A, bis an die Oeffnung des Fanges geneigt fortgeführt, um die Cylinder auf diese Weise leicht in den Canal rollen zu können.

Was die Erbauung eines solchen Ofens in Hinsicht der für seine verschiedenen Theile nöthigen Materialien betrifft, so würde Nachstehendes zu bemerken nöthig sein.

Der Ofen bedarf bloss an drei Puncten eines festen Grundes, nämlich vorn, wo sich die Feuerung befindet, von 4 bis 3 Fig. A, C, D, ferner unter dem mittelsten Pfeiler und hinten, unter dem Pfeiler, auf welchem die Esse ruht. Dieser Grund sowohl, als die Pfeiler selbst, können von jeder Art Bruchsteine aufgeführt werden.

Die Mauern bis an die Roste, die beiden Bogen, so wie der obere Theil des Essenpfeilers und die Ausgleichungen zwischen den Bögen, können von gewöhnlichen Mauerziegeln hergestellt werden, auch der Fang und die Esse selbst. Die beiden Gewölbe der Feuerung, der Feuerkanal (Fuchs), so wie die Wände und der Heerd des Kanals (letztere beide wenigstens in einer Länge von 4 Ellen von der Feuerung aus gemessen) müssen entweder von gut im Feuer stehenden Mauerziegeln aufgeführt werden, oder man muss diese, was noch besser ist, von einem guten Thone sich fertigen lsssen; dasselbe gilt auch von den Steinen zu den Laufbahnen *l*, *l*. Zu dem übrigen Theile des Kanals sind gewöhnliche Mauerziegeln haltbar genug. Die Decke des Kanals, welche ich hier von Platten, die aus einem im Feuer gut stehenden Sandsteine gehauen sind, fertigen liess, kann, in Ermangelung dieses Materials, auch aus Thonplatten von etwa 1¾ Elle Länge und ¾ Elle Breite, wenigstens für die ersten 5—6 Ellen bestehen. Der übrige Theil der Decke kann dann mit Platten von Gusseisen hergestellt werden. Wie bei allen Ofenbauen eine accurate Arbeit und eine sorgfältige Zusammenfügung der Steine nöthig ist, so

darf dieselbe auch bei diesem Ofen und besonders bei seinen, dem Feuer unmittelbar ausgesetzten, Theilen nicht verabsäumt werden. Möglichst kleine, nur mit wenigem guten Lehm ausgefüllte Fugen, ganz gerade Aufführung alles innern Mauerwerks und genaue, an allen Puncten wagerechte Legung der Laufbahnen, sind die wichtigsten Bedingungen zu guter Haltbarkeit des Ofens sowohl, als zur Verhütung des schiefen Laufens der Cylinder.

Ein jeder neu erbaute Ofen, der einigermaassen starke Wände und einen etwas bedeutenden Hitzgrad auszuhalten hat, bedarf, vor dem wirklichen Gebrauche, eines allmäligen Austrocknens und diess ist auch bei diesem Ofen nöthig, wenn man nicht das Entstehen nachtheiliger Risse veranlassen will, die er erhalten müsste, wenn er sogleich das erstemal in starke Hitze gebracht würde.

Zu dem Ende wird einige Tage lang, bei weggenommenem Roste auf der Sohle des Aschenfalls, ein mässiges, nach und nach etwas verstärktes Feuer, durch trockene Braunkohlen-Stücke, oder Braunkohlenziegel, wenn dergleichen bei dem Werke gefertigt werden, unterhalten. Hierauf werden die Roststäbe wieder eingelegt, und das Feuer auf dem Roste, jedoch einen Tag lang ganz vorn, unterhalten, dann nach und nach weiter nach hinten gebracht und etwas mehr auf den Rosten verbreitet fortgesetzt, so dass der Ofen im Ganzen in einem Zeitraume von ungefähr 4—5 Tagen eine Hitze angenommen hat, dass die Feuer-Gewölbe über den Rosten roth glühen und ähnliche Erhitzung auch in dem vordern Theile des Kanals wahrgenommen werden kann.

Wenn der vielleicht zu heftige Zug des Ofens, eine zu rasch zunehmende und nachtheilig werdende Erhitzung desselben dann, wenn das Feuer auf die Roste gebracht worden, befürchten lassen sollte, so ist es nöthig denselben zu mässigen. Diess kann durch das Oeffnen der Essen-Klappe und der Rostthüren geschehen, auch dadurch, dass einige der ersten Spählöcher ungeschlossen bleiben. Durch nach und nach bewirkte Schliessung dieser Ofentheile lässt sich, wenn es dann erfordert wird, der Zug verstärken, um einen höhern Hitzgrad hervorzubringen. Beim eigentlichen Gebrauche des Ofens bleiben die Essenklappe, der Schieber vor dem Arbeitsloche *q*, und

die Spählöcher *o*, stets zu, die Thüren vor den Rosten werden nach jedesmaligem Schüren ebenfalls wieder geschlossen; die Aschenfälle bleiben jedoch immer offen.

Der eigentliche Gang der Verkohlungs-Arbeit ist nun folgender:

Es sei der Ofen entweder nach dem ersten Ausfeuern, oder nach einem vorhergegangenen Stillstande desselben, zu dem so eben beschriebenen Hitzgrade gebracht worden, was in letzterm Falle, wo das Feuern stark und rasch geführt worden, in einer Zeit von 6 Stunden erfolgen kann, und es soll die Verkohlungs-Arbeit ihren Anfang nehmen, so wird ein Cylinder, von denen ich für einen Ofen hier 36 Stück rechne, mit getrockneten Braunkohlen-Stücken] so dicht als möglich gepackt und mit dem Deckel auf die schon erwähnte Weise geschlossen. Hierauf wird derselbe auf der schrägen Balkenlage an die Kanal-Oeffnung *z* gerollt, dort auf dem vor derselben befindlichen Vorsprunge des Essenpfeilers, indem ein Arbeiter den vor letzterm befindlichen Tritt besteigt, so gewendet, dass er quer vor den Kanal zu liegen kommt und so durch den Fang der Esse auf den Platz gerollt, wo in der Zeichnung der letzte Cylinder (oder der nächste an der Esse) angegeben ist. Ehe diess jedoch vorgenommen ward, war schon das erste Paar Eisenstäbe I. Fig. A, vorgesteckt worden, damit der Cylinder auf der ihm bestimmten Stelle ruhig liegend erhalten wird. Nach Verlauf einer halben Stunde wird nun das zweite Paar Eisenstäbe II. vorgesteckt, dann das Paar I. grade auf und etwas langsam so weit in die Höhe gezogen, dass der Cylinder unter ihm durch und vor die Eisenstäbe II. rollen kann und die Stäbe I. wieder herunter gelassen. Ein zweiter gefüllter Cylinder kommt nun an die leere Stelle des zuerst eingelegten, und nach abermaligem Ablauf einer halben Stunde wird nun das dritte Paar Eisenstäbe III. durch die Decke in den Canal gestellt, durch Aufziehen von II. der erste Cylinder vor III. gerollt, nach dem Niederlassen von II. das Paar I. gezogen, um den zweiten Cylinder vor II. zu bringen und dann ein dritter wieder vor die Eisenstäbe I. gelegt. So fährt man fort, von einer halben Stunde zur andern, den ersten Cylinder um einen Platz weiter, der Feuerung entgegen zu bringen, dann einen um den andern nachrollen zu lassen und die zuletzt ge-

bliebene leere Stelle mit einem neuen Cylinder zu belegen, bis auf diese Weise der ganze Ofen-Kanal mit Cylindern angefüllt ist, der, wie man in der Zeichnung sieht, zwanzig Stück dergleichen enthält. Nach dem jedesmaligen Einlegen eines neuen Cylinders wird die Klappe an der Essen-Oeffnung wieder herunter geschlagen, das Aufziehen der Eisenstäbe aber auf die Weise verrichtet, dass der Arbeiter auf die Decke des Kanals tritt und von einem Stabpaare zum andern geht.

Bei diesem einfachen Verfahren ist nichts weiter zu beobachten, als jedesmal den neuen Cylinder möglichst in die Mitte des Kanals und so zu legen, dass er beide Stäbe berührt, damit er, bei seinem durch den Kanal zu nehmenden Lauf, sich weder zur rechten, noch zur linken Seite den Wänden desselben nähert, sondern stets von ihnen in einiger Entfernung bleibt. Ist jedoch ja einmal ein solches Versehen geschehen und ein oder der andere Cylinder läuft so schief, dass er eine Wand des Kanals berührt, die ihn dann an dem Weiterrollen hindert, so öffnet der Arbeiter das unter ihm befindliche Spähloch und bringt ihn, mittelst eines kurzen, mit einem hölzernen Stiele versehenen, Eisenstabes wieder in seine richtige Lage. Zur gleichförmigen Erhitzung des Ofenkanals dient es, wenn beim Einlegen der Cylinder darauf gesehen wird, mit der Lage derselben jedesmal zu wechseln, so dass, wenn die Deckelseite des einen auf der Seite rechts sich befindet, die des nächstfolgenden nach der linken Seite gerichtet wird.

Der Wärmegrad, den der zuletzt eingelegte Cylinder an der Ausmündung des Kanals in den Essenfang annimmt, ist sehr gering, so dass man eine geraume Zeit die Hand auf ihr ruhen lassen kann. Derselbe steigt nun bei jedem folgenden Cylinder immer höher, so dass an dem 12ten oder 13ten schon ein schwaches dunkelrothes Glühen wahrgenommen werden kann. Dieses wird bei den folgenden dann immer lebhafter und hellrother und der dem Feuer zunächst liegende (zuerst eingelegte) glüht am stärksten. Eine längere Fortsetzung der Verkohlungsarbeit muss begreiflich auch eine stärkere Erhitzung des Kanals zur Folge haben und es werden dann die verschiedenen Hitzgrade auf höher gelegene, der Esse sich immer mehr nähernde Puncte verlegt werden; auch wird ein starkes Feuern jedesmal dieselbe Wirkung zur Folge haben und beide

Veranlassungen kürzen dann die Zeit des Verkohlungsprocesses mehr oder weniger ab. Die Beschaffenheit der Braunkohlen und auch die Anwendung der Coaks müssen hier bestimmen, ob ein langsamer oder beschleunigter Verkohlungs-Process anwendbar oder nöthig ist, und die Construction des Ofens macht es leicht, den Feuerungsgrad stets nach Wunsche zu erhalten. Sollte die Hitze zu sehr über Hand genommen haben und durch schwächeres Schüren oder periodisches Aussetzen desselben nicht hinreichend oder schnell genug gemässigt werden können, so dienen die, beim Abwärmen des Ofens angegebenen, Mittel zur Erreichung dieses Zweckes.

Das Verhältniss, welches ich oben über den Hitzgrad an den verschiedenen Puncten des Ofens angegeben habe, dürfte wohl als ein mittles, und für die meisten Fälle passendes betrachtet werden und es ist jedenfalls bei der Braunkohle vorzuziehen, den Hitzgrad im Allgemeinen nicht höher zu treiben, als gerade zu ihrer Verkohlung nothwendig ist. Ich habe hier angenommen, dass eine Zeit von 10 Stunden, während welcher ein Cylinder den ganzen Ofen durchpassirt, hinreichend ist, die Braunkohlen langsam und ohne Nachtheil stufenweis zu erwärmen und die Verkohlung derselben zu bewirken; daher würde also halbstündlich ein Cylinder aus dem Ofen und ein neuer in den Kanal kommen. Für den jedesmaligen Anfang der Verkohlungs-Arbeit wird diess zwar nicht sogleich, sondern vielleicht erst, nachdem schon etwa 15—20 Cylinder herausgenommen worden sind, erreicht werden, da ein leerer Ofenraum von solcher Länge sich sehr schwer erhitzen lässt, und es würde daher nur etwa alle 40, dann vielleicht 35 Minuten und erst hierauf das halbstündige Herausnehmen und Nachlegen eines Cylinders erfolgen können.

Den Gang der Verkohlung und die Beendigung derselben beobachtet man durch die Spählöcher *o*, und zwar ist letztere erfolgt, wenn aus den in den Deckeln befindlichen Löchern keine Flamme mehr strömt, oder diese doch nur ganz unbedeutend sichtbar ist.

Die Entwicklung der flüchtigen Stoffe aus den Braunkohlen, durch die Wärme des Ofens, verhält sich so verschieden als die Lage der Cylinder an den verschiedenen Puncten des Kanals ist. Während aus dem, der Esse am nächsten gelege-

nen, nur etwas Wasserdämpfe entweichen und ein nur schwacher Braunkohlen-Geruch bemerkbar wird, entwickelt sich bei den folgenden ein immer sichtbarer und stärker herausströmender Rauch, der aus dem 9ten oder 10ten Cylinder nicht mehr so schwarz und dick, sondern leichter und dünner hervortritt. Die mit demselben bisher entweichenden Wasserdämpfe sind nun nicht mehr vorhanden, die gröbern Theile des Rauchs vermindert und so entwickelt sich das brennbare Gas nun so rein, dass es sich entzünden kann und in einem mit Lebhaftigkeit und Geräusch in dem Kanale hinziehenden langen Flammenstrome sichtbar wird. Die Reinheit dieser Flamme und ihre weisse Farbe nimmt bei den nächstfolgenden Cylindern zu, während die Heftigkeit ihrer Strömung und ihre Länge abnimmt, so dass sie, bei den letzten Cylindern, nur spannenlang bemerkbar wird und auch nur theilweise die Löcher in den Deckeln ausfüllend, schwächer ausströmt. Diese Flamme wird nun, bei den untersten, vor dem Schieber liegenden, Cylinder immer kürzer, und tritt zuletzt nur noch Glied lang und mit mehr bläulichgefärbterm Ansehn, ganz matt und nur fingerstark hervor, und es kann nun schon der Cylinder herausgenommen werden, wenn man nicht aus besonderen Rücksichten, um etwa eine besonders reine und harte Kohle zu erhalten, das nun bald erfolgende Verschwinden derselben völlig abwarten will.

Das Herausnehmen des Cylinders ist eine ganz einfache Arbeit. Vermittelst der Zugstange wird der Schieber vor dem Arbeitsloche *q* in die Höhe gezogen und letzteres, durch Einhängen des an der Zugstange befindlichen Hakens, so lange offen gehalten, bis der Cylinder auf die Platte der Brücke *u*, Fig. A, C, E und F gebracht worden ist, worauf der Schieber wieder niedergelassen wird. Zum Hervorziehen des Cylinders bedient man sich eines mit einem hölzernen Stiele versehenen, eisernen Hakens, der jedoch vorn, in einer Länge von etwa ½ Elle, so gespalten ist, dass die dadurch gebildeten zwei Haken, an ihren äussersten Enden, ohngefähr 4—5 Zoll weit auseinander stehen, damit der Arbeiter den Cylinder sicherer fassen kann. Nach dem Schliessen des Arbeitsloches lässt der Arbeiter, indem er den Haken vorhält, den Cylinder langsam die Brücke herab, zur Hüttensohle rollen, wo er ihn aufrichtet und zur Abkühlung stehen lässt.

Die Zeit, welche das Abkühlen erfordert, richtet sich nach der Eigenthümlichkeit der zu bearbeitenden Braunkohle. Manche Coaks kann man schon nach einer Zeit von 3 — 4 Stunden, ohne ein Entzünden befürchten zu dürfen, ausleeren; andere erfordern 5 — 6 Stunden. Die, welche ich hier erhalte, sind von ganz besonderer Eigenschaft und dürften nur seltner gefunden werden, denn sie entzündeten sich oft noch nach 8 Stunden sogleich beim Abnehmen des Deckels, obgleich sie vollkommen abgekühlt schienen. Diese Eigenthümlichkeit lässt sich nur aus einem besondern Mischungsverhältnisse in ihnen enthaltener fremder Stoffe und dem Gehalte an Schwefeleisen erklären, welches den Braunkohlen in oft unmerklich kleinen Schwefelkies-Parthieen beigemengt ist. Es erfolgte diese Entzündung übrigens am öftersten bei solchen Cylindern, die etwas früher als gewöhnlich herausgenommen worden und daher die grösseren darin vorhandenen Schwefelkies-Stückchen nicht genug entschwefelt waren. Wie eben bemerkt, gehört diese Beschaffenheit der Braunkohle, wie mir die Erfahrung bei der Behandlung sehr vieler und ganz verschiedener Sorten lehrte, zu den seltenen Vorkommnissen dieses mineralischen Brennmaterials und dürfte als eine Ausnahme von der Regel betrachtet werden müssen; sie war aber Veranlassung die, sonst geringer nöthig gewesene, Zahl der Cylinder, bis auf 36 Stück für einen Ofen zu vermehren, um stets 16 Stück zum Abkühlen vorräthig zu haben, wo sonst vielleicht nur 6 — 8 Stück erforderlich gewesen sein würden. Im Allgemeinen lässt sich annehmen, dass die festeren, den Steinkohlen in der Härte sich nähernden Braunkohlensorten, der Entzündung weniger unterworfen sind, als die erdigen Sorten, daher schon ausgeleert werden können, ehe sie vollkommen kalt geworden sind, ferner, dass die Coaks aus erdigen Braunkohlen etwas längere Zeit bedeckt in den Cylindern bleiben müssen, wenn sie beim Herausnehmen aus dem Ofen noch etwas viel Flamme zeigen.

Noch muss ich hier einer Arbeit mit wenigen Worten gedenken, welche mit einiger Achtsamkeit verrichtet werden muss, weil von ihr der Gang der Verkohlungs-Arbeit und der grössere oder geringere Gewinn des Ganzen abhängt, nämlich die Unterhaltung des Feuers, oder das Schüren.

Die Erhitzung des Ofens bis zu dem, zur Verkohlung

erforderlichen, Grade geschieht durch Feuern mit trocknen Braunkohlen, oder dergleichen Ziegeln; dann werden aber, wie schon früher erwähnt, nur Braunkohlen, wie sie aus der Grube kommen, dazu verwendet, das Feuer zu unterhalten, und ich habe gefunden, dass sie, in diesem noch feuchten Zustande bessere Dienste thun, als die trocknen; auch sind sie schon in ökonomischer Hinsicht vorzuziehen, da sie billiger sind und z. B. hier in der Regel nur mit 1 Gr. pro Scheffel Dresd. Maass bezahlt werden.

Bei dem Einwerfen der Braunkohlen, was mittelst einer etwas weiten, mit hohen Backen und kurzem Stiele versehenen Schaufel von starkem Eisenbleche geschieht, ist zu beobachten, dass nicht überflüssig viel Kohlen auf einmal auf den Rost geworfen werden, was anfangs eine nachtheilige Abkühlung und später eine unnöthig starke Flamme zur Folge haben würde. Ein aufmerksamer Arbeiter wird das richtige Verhältniss sehr bald auffinden und das Schüren auch dann gleichförmig leiten, wenn er vielleicht einmal sehr klare Kohlen zu verwenden hat. Ein richtiger Wechsel beim Schüren auf beiden Rosten und eine gleichförmige Vertheilung der Kohlen auf denselben, damit sie nicht auf manchen Stellen zu hoch aufgeschüttet liegen und an andern wieder fehlen, sind eben so zu beachtende Umstände, als die richtige Entfernung der Roststäbe von einander, wofür kein gleichbleibendes Verhältniss anzugeben ist, sondern nur durch die Erfahrung aufgefunden werden kann. Klare Feuerungskohle erfordert eine dichtere Lage der Roststäbe, um nicht zu viel Verlust wegen des Durchfallens noch unverbrannter Braunkohle zu erleiden, gröbere Kohlenstücke gestatten einen weitern Rost, wenn sie sich nicht sehr beim Verbrennen zerkleinen. In ökonomischer Hinsicht ist es Regel, wenn nicht vielleicht die besondere Beschaffenheit der Kohle eine Abweichung gebietet, die Roststäbe so dicht als möglich zu legen und dem Brennmateriale nur gerade so viel Luft zuzuführen, als es seiner Natur nach bedarf. Wenn, entweder durch zu hoch aufgeschüttete Kohlen, oder durch zusammengebackene oder verglaste Asche, der Luftzug an dem einen oder dem andern Punkte des Rostes gehemmt wird, so ist das Lüften mit einem, vorn etwas spitzen, Eisenstabe (sogenannten Stachel) anzuwenden; zuweilen wird aber auch das Herausziehen eini-

ger Roststäbe nothwendig, um die Schlacken zu entfernen. Man thut wohl, immer mehrere Roststäbe in Vorrath zu haben, theils um die Zahl derselben auf den Rosten nach Erforderniss vermehren zu können, theils aber auch, um für den Fall, dass einer oder der andere durch Abbrennen oder Zerbrechen unbrauchbar werden sollte, denselben gleich wieder ersetzen zu können. Wird der Rost immer frei von Schlackenansatz erhalten, so hat man die erwähnten Unfälle weniger häufig zu fürchten, denn dann hält ihn die zuströmende Luft immer kühl und es bedarf keiner gewaltsamen Reinigungsart. Nur wenn die Schlacke zu sehr überhand nimmt und fest auf dem Rost aufgebacken den Luftdurchzug hemmt, wird der Rost glühend und diess ist dann einer Nachlässigkeit des Arbeiters zuzuschreiben. Wie bei jeder Feuerungs-Anstalt dafür Sorge getragen werden muss, dass die Asche unter dem Roste nicht zu sehr überhand nimmt, um dem Brennmateriale die Luft so kalt und rein als möglich zuzuführen und den Rost (vorzüglich wenn er von Eisen ist) kühl zu erhalten, so ist diess auch hier und um so mehr nöthig, da von den meisten Braunkohlensorten, ein ziemliches Haufwerk an Asche erhalten wird, die also öfters weggeschafft werden muss.

Ein thätiger und umsichtiger Arbeiter kann daher sehr viel zu dem günstigen Erfolge der Arbeit beitragen und vorzüglich viel Brennmaterial ersparen. Eine seiner ersten Obliegenheiten muss desshalb die sein, stets den Hitzgrad des Ofens so wie er verlangt wird, und wie ihm diess bei gehöriger Aufmerksamkeit nach kurzer Uebung sein Auge durch die Farbe des Ofens erkennen lehrt, gleichförmig zu erhalten, so wie auch durch Beschleunigung der Arbeit beim Herausnehmen der Cylinder keine unnöthige und nachtheilige Abkühlung des Ofens, zu veranlassen. Erfordern es die Umstände, den Luftzug mässigen, ohne gerade den Ofen selbst abkühlen zu wollen, so schliesst man die Aschenfälle durch mehr oder weniger dicht vorgesetzte Bleche.

Wenn die Verkohlungs-Arbeit in geregelten Gang gekommen und der Ofen so viel als nöthig erhitzt ist, so erfordert derselbe sehr wenig Feuerung, da die aus den Cylindern strömende Gasflamme sehr viel zur Unterhaltung der er-

forderlichen Hitze in dem Kanale beiträgt, was eine wesentliche Ersparniss an Feuerungs-Material bewirkt.

Die Arbeiten bei einem Verkohlungsofen erfordern zwei Personen, da eine allein nicht gut, oder wenigstens nicht ohne nachtheiligen Zeitverlust, das Herausnehmen und Einlegen der Cylinder verrichten kann. Wenn ein einigermaassen kräftiger Mann einen Gehülfen in der Person eines 14 oder 15jährigen Burschen hat, so wird beiden die Arbeit leicht und kann, ohne grosse Ermüdung, 12 Stunden lang von ihnen verrichtet werden, nach welcher Zeit zwei andere Arbeiter antreten. Der ältere besorgt die Feuerung, das Einlegen, Herausnehmen und Ausleeren der Cylinder und das Wegschaffen der Asche, während der jüngere das Füllen der Cylinder, das Herbeischaffen der Braunkohlen, das Ziehen der Stäbe und Oeffnen und Schliessen des Arbeitsloches besorgt, im Uebrigen aber beim Einlegen der Cylinder und andern Verrichtungen dem älteren an die Hand geht. Wenn zwei Verkohlungs-Oefen in einem Gebäude sich befinden, so können dieselben recht gut von drei Arbeitern besorgt werden, wo dann der eine die beiden andern abwechselnd unterstützt.

Der Aufgang an Braunkohlen zur Feuerung *eines* Ofens, beträgt hier 16 bis 18 Scheffel in 24 Stunden, je nachdem derselbe längere oder kürzere Zeit im Gange ist. Dieses geringe Quantum kann jedoch sehr leicht, durch kleine Abänderungen an einigen Theilen des Ofens, noch mehr vermindert werden, wie ich später angeben werde; die Kosten sind daher, da ein Cylinder ½ Scheffel Dresdner Maass fasst, auf eine, in dieser Zeit zu verkohlende, Braunkohlen-Masse von 24 Scheffeln (wenn stündlich zwei Cylinder aus dem Ofen kommen) unbedeutend zu nennen.

Die Eigenschaften der Coaks von den verschiedenen Braunkohlen-Arten sind zwar, nach der Beschaffenheit der letztern, abweichend, immer aber so, dass sie, wenn sie nicht, was selten der Fall ist, mit zu vielem Schwefelkiese vermengt sind, im Allgemeinen in ihrer Wirkung die besten Holzkohlen übertreffen, auch wohl zum öftern, vor dem Gebläse, den meisten Steinkohlen, wenigstens darin, vorzuziehen sind, dass sie entweder gar keinen Schwefelgehalt, oder doch nur wenig und in der Regel an Aschengehalt, oder erdigen Stoffen, nicht viel

mehr als die Holzkohlen haben. Genaue vergleichende Versuche und Berechnungen über das Verhalten der verschiedenen Coaks aus Braunkohlen gegen Holzkohlen und Coaks aus Steinkohlen, hinsichtlich ihrer Wirkung anzustellen, habe ich jedoch weder Zeit, noch passende Gelegenheit gehabt; doch unterliegt es keinem Zweifel, dass sie im Allgemeinen mit dem besten Erfolge in allen Feuerstätten angewendet werden können, wo man sich der Holz- oder Steinkohlen bedient und desshalb eine verbreitete Bereitung derselben so wünschenswerth als nützlich sein muss.

Es wird hier der Ort sein, einiges über die verschiedenen Abänderungen des, mit dem Gattungs-Namen *Braunkohle* belegten, Brennmaterials zu sagen, so weit es der vorliegende Gegenstand erfordert.

Die verschiedenen Arten der Braunkohlen sind:

1) Bituminöses Holz,
2) Erdkohle,
3) Alaunerde,
4) Gemeine Braunkohle,
5) Moorkohle,

nach Andern noch Pechkohle, Kennelkohle, Stangenkohle und Glanzkohle.

Da fast keine einzige der ebengenannten Arten für sich selbstständige Lager bilden, sondern immer mehrere davon bei einander und in einander übergehend in den Braunkohlen-Lagern angetroffen werden, und das Vorkommen mehrerer selten von solcher Bedeutung ist, dass sie eine besondere Beachtung für den vorliegenden Zweck nöthig machten, so werde ich nur diejenigen Arten näher betrachten, welche ich nicht allein durch ihre Eigenthümlichkeit, sondern auch durch den Umstand, dass sie gerade die Hauptmassen der Lager bilden, vorzüglich der Gegenstand der Verkohlung werden. Es sind dieses aber

das bituminöse Holz,
die Erdkohle und
die Moorkohle.

Das bituminöse Holz, welches noch im ersten Grade der Umwandlung des natürlichen Holzes in mineralisirtes ist, zeigt eine haar- und nelkenbraune Farbe, die sich zuweilen der, des natürlichen Holzes nähert, die sich zuweilen aber ins Dunkle und Schwarze ziehet. Es erscheint von vollkommener Holzgestalt, wobei die

Jahresringe und oft noch die Rinden der Holzarten zu erkennen sind; auch lassen sich von ihm leicht Spähne und Splitter ablösen. Der Bruch stellt sich theils krumm, theils geradfaserig dar, wobei es bald matt, bald schimmernd vorkömmt, je nachdem es mehr oder weniger verändert ist; im Querbruche jedoch zeigt es mehr oder weniger Glanz. Die Bruchstücke sind langsplitterig; es wird durch den Strich glänzend und färbt nur, wenn es der Auflösung sehr nahe ist, ab. Dabei ist es weich, leicht zersprengbar und im trocknen Zustande leicht.

Das bituminöse Holz brennt, wenn es trocken ist, sehr leicht und zwar mit mehr oder minder lebhafter Flamme und stärkerem oder schwächerem bituminösen Geruche, je nachdem es mit vielem oder wenigerem Bitumen durchdrungen ist. Es hinterlässt nach dem Verbrennen im freien Feuer sehr wenig, zuweilen gelblichweisse, oft ins Röthliche oder Rothe fallende Asche, die, wenn nicht durch die Mineralisation ein etwas höherer Gehalt an erdigen oder metallischen Stoffen bewirkt worden, oft nicht ganz 1 p. C. beträgt. Zuweilen finden sich in dem bituminösen Holze einzelne Stücke, die vollkommen mit Schwefelkies durchdrungen, nur noch wenig Holztextur zeigen, zuweilen ist derselbe nur sehr fein und manchmal gar nicht bemerkbar eingesprengt, doch ist das Vorkommen dieses Minerals immer nur ein zufälliges, und häufig findet sich das bituminöse Holz ganz frei davon.

Durch die Verkohlung desselben wird eine sehr feste, ganz vorzügliche und den Kohlen aus hartem Holze im Verhalten vor dem Gebläse ähnliche, nach Beschaffenheit der Holzart und des Mineralisations-Grades, durch welchen es gebildet wurde, aber dieselbe oft noch übertreffende, Kohle erhalten, die auch zu jeder andern Anwendung (in Windöfen etc.) wie die Holzkohle gebraucht werden kann. Gewichts-Verlust und Verminderung des Volumens verhalten sich ähnlich der, bei der Verkohlung des Holzes in Oefen.

Die Erdkohle, auch erdige Braunkohle oder bituminöse Holzerde, ist von lichtbrauner Farbe, derb, matt und erdig im Bruche. Der Luft stark ausgesetzt, zerfällt sie in stumpfkantige Bruchstücke und zuweilen in eine leichte Erde. Sie ist leicht, färbt stark ab, ist zerreiblich und fühlt sich etwas fettig an.

Ihr Gehalt an Bitumen, der nicht immer gleich ist, bestimmt ihren höhern oder niedern Grad der Entzündlichkeit und der grössere oder geringere Gehalt an Erden, ihre übrige Güte und Anwendbarkeit. Letzterer ist in der beim Verbrennen erhaltenen Asche von 2 bis 6 und mehr Procenten abweichend und die Asche selbst ist, nach dem abweichenden Eisenantheile mehr oder minder röthlich gefärbt.

Der geringe Grad von Zusammenhalt ihrer Theile und die Neigung, der Luft und Sonne ausgesetzt, leicht in kleine Stücke und Staub zu zerfallen, ist Ursache, dass ihre Anwendung zum Feuern in Stücken seltner ist und dass sie in der Regel zu Ziegeln geformt wird. Gleichwohl lässt sie sich bei Anwendung einiger Vorsicht in den meisten Fällen und vielleicht mit Ausnahme der aus sehr wenigen Lagern, wenigstens zum grössten Theile, in Stücken gewinnen, die dann bei einem, z. B. vorstehend beschriebenen, angemessenen Trocknungs-Verfahren, einen hinlänglichen Grad von Festigkeit erlangen, um ohne Anstand der Arbeit des Verkohlens übergeben werden zu können. In Hinsicht des Vorkommens des Schwefelkieses findet übrigens dasselbe Verhalten Statt wie bei dem bituminösen Holze.

Die Verminderung des Volumens bei der Verkohlung dieser Braunkohlen-Art ist, wegen der Lockerheit der Masse derselben, beinahe so bedeutend, als bei der des Holzes, indem sie 40 bis 50 p. C. Verlust erleidet. Die Coaks erlangen im Allgemeinen eine sehr bedeutende Härte und Festigkeit, obgleich ihre Masse, genau betrachtet, lockerer oder poröser Art genannt werden kann. Sie entzünden sich sehr bald, — oft schon an der Flamme eines Lichts — und geben eine sehr starke Hitze, die meistens der der Coaks aus Steinkohlen nahe kommt. Die in der Regel geringere Menge des erdigen Rückstandes beim Verbrennen, giebt ihnen bei vielen Arbeiten den Vorzug vor jenen.

Die Moorkohle ist in ihrer Bildungsweise sowohl, als in ihrem chemischen Verhalten, von der vorstehenden Art in nichts unterschieden, daher ihrer auch nur ganz kurz gedacht werden soll. Sie unterscheidet sich in ihrem Aeussern vorzüglich durch einen höhern Grad von Härte und Dichtigkeit, so dass sie weder dem Zerfallen, noch dem leichten Zerbröckeln

unterworfen ist, desshalb nicht in Ziegeln geformt, sondern in Stücken gewonnen und so bei den Feuerungen angewendet wird. Auch von ihr giebt es mehrere Sorten, die sich theils in der Farbe, theils in der Härte, welche sich zuweilen der der Steinkohlen nähert, von einander unterscheiden, immer aber im Wesentlichen übereinstimmend sich verhalten. Obschon sie, ihrer natürlichen Festigkeit wegen, gleich mit weniger Feuchtigkeitsgehalt gewonnen wird, und desshalb auch nicht in dem Grade wie die bituminöse Holzerde dem Zerreissen unterworfen ist, so muss sie dennoch beim Trocknen mit ähnlicher Vorsicht behandelt werden, wenn man etwas grosse Coaks zu erhalten wünscht. Wenn sie vollkommen trocken ist, so zeigt sie eine sehr bedeutende Festigkeit und hat noch die Eigenthümlichkeit, dass sie vorzüglich frei von Schwefelkies ist. Nach dem Einäschern zeigt sich der Gehalt an erdigen Stoffen, ebenfalls nach den verschiedenen Sorten, in abweichender Menge und ist oft bedeutend höher als der bei der bituminösen Holzerde.

Das Volumen vermindert sich bei der Verkohlung gegen das der vorigen Art bei weitem weniger, da die Kohle an und für sich dichter ist, so dass von den verschiedenen Arten etwa 75 bis 65 p. C. an Coaks erhalten werden. Die Coaks sind fester und dichter und entzünden sich daher nicht so leicht, als die der vorigen Art, entwickeln jedoch eine starke, den Coaks aus Steinkohlen sich noch mehr nähernde Hitze, wenn ihnen die erforderliche Luftmenge, durch Gebläse oder Ofenzug, zugeführt wird, ohne jedoch deren in dem Grade als die Steinkohlen-Coaks zu bedürfen.

In der Ueberschrift vorliegender Abhandlung ist auch der Bestimmung dieses Verkohlungsofens zur Verkohlung des Torfes gedacht, über welchen Gegenstand ich nur in Kürze einige Bemerkungen beifügen will.

Durch viele und an verschiedenen Orten angestellte Versuche hat sich die nutzbare Anwendung der Torfkohlen, beim Betriebe der Eisenhütten, in den Werkstätten der Feuerarbeiter und bei manchen andern technischen Anstalten, hinlänglich erwiesen; immer aber hat man bisher nur einen sehr beschränk-

ten Gebrauch davon gemacht, da die, bis jetzt dazu versuchten Oefen noch mehrere Unvollkommenheiten zeigten, auch wohl für die eine und andere Torfart nicht passend waren und die Verkohlung in Meilern, selbst wenn sie für die oder jene Art zulässig schien, die gehegten Erwartungen doch nur zum Theil befriedigte, indem die nämlichen Mängel, welche bei der Verkohlung des Holzes sich ergeben, bei der des Torfes noch stärker hervortreten. Wer mit diesem Gegenstande nur einigermaassen bekannt worden ist, wird dem hier beschriebenen Verkohlungs-Ofen vor den bisher für die Torf-Verkohlung konstruirten Oefen gewiss wesentliche und solche Vorzüge zugestehen, die, wohl mit Recht, weit günstigere Resultate als die früher erhaltenen erwarten lassen. Die ununterbrochen fortzusetzende Arbeit, die stufenweise Erhitzung des Torfes, der für jede Torfart angemessen zu geben mögliche Hitzgrad, die allmälige Abkühlung der erhaltenen Kohle, vor Allem aber ein ganz gleichmässig verkohltes Product, ohne Brände oder Asche, daher ohne allen Verlust: alle diese Umstände vereinigen sich, um bei Anwendung dieses Ofens zur Verkohlung des Torfes die gerechtesten Erwartungen für einen ganz vorzüglichen Erfolg hegen zu dürfen. Aber auch in ökonomischer Hinsicht würde derselbe sich vollkommen für diese Absicht eignen, denn das für ihn nöthige Feuerungs-Material würde aus dem schlechtesten, unverkäuflichen Torfe des Abraums, aus allerlei Wurzeln und Holzwerk, wie es sich in dem Torflagern häufig findet, aus Bruchstücken von Torfziegeln etc. bestehen, und dieses könnte dann nicht höher, als was die Arbeit des etwa nöthigen Sammelns und Trocknens beträgt, in Rechnung gebracht werden. Uebrigens würde man, bei solchem Feuerungs-Material, auch nur *eines* Rostes bedürfen, da sich die Torfarten, wenn sie einigermaassen trocken sind, sehr schnell und leicht entzünden und eine lebhafte Flamme unterhalten.

Eine spezielle Betrachtung der verschiedenen Torfarten würde mich zu weit von dem vorliegenden Zwecke entfernen und auch, da sie, bei einer ausserordentlichen Mannigfaltigkeit, mehr locale Abänderungen als eigenthümliche Sorten zeigen, indem sie sämmtlich als in einander übergehend zu betrachten sind, nicht einmal gut möglich und, wenigstens in der gegenwärtigen Beziehung, nutzlos sein. Es genügt hier hinlänglich

eine Eintheilung in zwei Hauptsorten, nämlich in *Stechtorf* und *Streichtorf*, da wohl jedem meiner Leser dieses mineralische Brennmaterial in verschiedenen Abänderungen bekannt sein wird.

Der *Stechtorf*, welcher, mittelst besonders dazu gefertigter Werkzeuge, in Stücke von bestimmter Grösse, in Ziegel- oder Riegelform, gleich unmittelbar aus dem Lager gestochen wird, die alsdann an der Luft getrocknet werden, bildet entweder ein Gewebe aus mehr oder weniger Wurzeln und Sumpfgewächsen, die entweder noch gar nicht, oder doch nur in geringem Grade mineralisirt sind, oder es besteht solcher aus einem Theile dunkelgefärbter, durch die vollkommene Mineralisation der vegetabilischen Theile zu fetter Torferde umgeänderter Masse, die aber noch durch Wurzeln hinreichend und so zusammen gehalten wird, dass sie beim Stechen sich nicht zerkleint. Es ist dabei erforderlich, dass der Torf, um ihm durch die Werkzeuge seine Form geben zu können, so frei als möglich von Wurzeln, Aesten und anderm Holze ist, die ebenfalls seiner Haltbarkeit zu sehr schaden.

Die passendste ihm zu gebende Form würde des Füllens der Cylinder wegen die Riegelform, von gleicher Stärke mit der Breite, und der Durchmesser derselben so zu berechnen sein, dass er nach dem Trocknen etwa noch 4 bis 4½ Zoll bliebe, je nachdem vorauszusehen ist, ob die Torfart bei der Verkohlung weniger oder mehr am Volumen vermindert wird. Die Länge der Riegel würde man beim Stechen nach dem Grade des Schwindens beim Trocknen so berechnen, dass, wenn die Cylinder von der hier beschriebenen Höhe angewendet werden, die trocknen Torfriegel etwa 8 Zoll lang bleiben, damit drei Längenschichten über einander den Cylinder gerade bis an seinen Deckel ausfüllen.

Das Trocknen des Torfs geschieht bekanntlich im Freien, erfordert daher weder solche Vorrichtungen, noch die Vorsicht, wie bei den zur Verkohlung bestimmten Braunkohlen, da er und vorzüglich der Wurzeltorf, nicht wie jene dem Zerreissen oder Zerfallen unterworfen ist. Man bedarf daher bloss eines bedeckten Schuppens, zum Aufbewahren des getrockneten Torfes, dem man jedoch die Einrichtung geben kann, dass den darin aufgeschichteten Torfziegeln nicht aller Luftzutritt abgeschlossen ist, damit diejenigen Parthieen, welche zuweilen der

Witterung und anderer Umstände wegen, etwas früher hineingeschafft worden, als sie vollkommen trocken waren, darin noch vollends abtrocknen können.

Man hat den Kohlen aus den leichten Wurzel- und Rasentorf-Arten den Vorwurf gemacht, dass sie nur zu solchen Feuerarbeiten anwendbar wären, wo, wie z. B. bei den Zain- und Nagelschmieden etc., nur ein geringer Hitzgrad erfordert wird, dagegen in Hohöfen und bei andern Schmelz- und Schmiedefeuern, wo man einen bedeutend höhern Hitzgrad verlangt, nicht für sich allein, und nur mit andern Kohlenarten vermengt, benutzt werden könnten, wobei sie oft noch nur geringen Vortheil brächten, und diese Beschuldigung ist allerdings gegründet, doch trifft dieselbe nicht eigentlich die Masse des Torfs, sondern vielmehr ihren lockern Zustand, indem sie in einem gewissen Volumen weniger Kohlenstoff als andere Kohlenarten enthalten, daher auch in ihrer Wirkung jenen nachstehen müssen. Dieser Fehler würde sich jedoch leicht beseitigen lassen, wenn man bei solchen Torfarten das, hie und da schon mit dem besten Erfolge angewandte, Pressen der Torfziegel einführte, wobei man, ausser dem Vortheile einer sehr bedeutenden Umfangs-Verminderung, und dadurch erhöhter Festigkeit und Dichtigkeit, durch das Ausdrücken des Wassers noch den, eines viel schnellern Trocknens, haben würde. Nach neuern Nachrichten soll dieses Pressen des Torfs, mittelst einer einfachen Vorrichtung in Irland so weit getrieben werden, dass sein Volumen bis zu einem Dritttheile vermindert wird. In diesem Zustande soll seine Wirkung als Brennmaterial der der besten Steinkohle gleich kommen. Eine solche bedeutende Verminderung des Volumens lässt sich zwar nur von dem jüngsten, noch wenig mineralisirten, Wurzeltorfe erwarten, aus dessen gleichsam filzartigem Gewebe zarter Wurzelfasern etc. die grosse eingesaugte Wassermenge, ohne grosse Anstrengung, wie aus einem Schwamme sich drücken lässt, doch wird dieses Verfahren auch bei den übrigen Sorten des Wurzeltorfes, selbst wenn er schon etwas mit Torferde gemengt, also schon in höherem Grade mineralisirt sein sollte, in Anwendung gebracht werden können und dann, wenn die Volumen-Verminderung auch nur bis zu $^3/_4$ des rohen gelänge,

von entschiedenem Vortheile sein, er mag zur Feuerung oder zur Verkohlung bestimmt werden.

Der *Streichtorf.* Die verschiedenen Sorten des Torfs, welche entweder durch theilweise, oder vollkommene, Mineralisation und Auflösung der vegetabilischen Theile, zu einer mehr oder minder homogenen und fetten, oft schlammigen Erde umgeändert worden, oder, wenn sie auch noch zum Theil vegetabilische Reste enthalten, doch nicht genug zusammenhalten, oder mit zu vielen Wurzeln, Aesten und anderm Holzwerke vermengt sind, um nicht als Stechtorf genutzt werden zu können, werden, nachdem sie wie die Thon- und Lehmmassen bei den Ziegeleien, gut durchgearbeitet worden, in Formen gedrückt, und die so gebildeten Ziegel dann, wie die der vorigen Art an der Luft getrocknet.

Die guten Sorten solchen Torfes sind an Brennstoff und Kohle weit gehaltreicher, als die der obengedachten Art, wesshalb man die etwas höher zu stehen kommende Fertigung solcher Ziegel, wegen der grössern Wirkung der Masse, nicht zu scheuen braucht. Das Pressen solcher Torfsorten ist weder anwendbar noch nöthig, da die meisten, nach dem Trocknen, eine kompacte, dichte Masse bilden. Das einzige, was man bei der Fertigung der Ziegel zur Verkohlung (welchen man übrigens die nämliche Form, wie bei dem Stechtorfe vorgeschlagen, geben könnte) zu beobachten haben würde, ist, zu Vermeidung des etwa zu befürchtenden Aufreissens der oft sehr fetten Masse, beim Trocknen und Verkohlen, ein gutes Durcharbeiten vor dem Streichen, durch Treten und ein etwas vorsichtiges Trocknen, da manche Sorten, wenn sie gleich, nachdem sie aus der Form kommen, bei heisser Witterung zu sehr der Sonne ausgesetzt werden, gern Risse bekommen, was vorzüglich dann, und zwar wegen des ungleichen Schwindens, der Fall ist, wenn die Torfmasse noch mit gröbern Holztheilen, z. B. Wurzeln und Aststücken vermengt sein sollte.

Die Kohle aus solchen Torfarten ist in dem Verhältniss dicht, als es der Torf in seinem rohen Zustande war, und danach richtet sich auch ihre grössere oder geringere Wirkung, die in der Regel von der Art ist, dass diese Kohle in den meisten Fällen bei Schmelz- und andern Feuern, die einen hohen Hitzgrad erfordern, benutzt werden können, wenn

nicht, was wohl zuweilen der Fall sein kann, ihre Qualität durch den Umstand geringer wird, dass der Torf zu viel Erden enthält und desshalb die daraus gewonnene Kohle nicht zu jeder Anwendung genommen werden könnte.

Hinsichtlich der Verminderung des Volumens bei der Verkohlung werden sich übrigens die, so eben in Kürze betrachteten, beiden Torfarten, gegen einander verglichen, ähnlich der bei den beiden Braunkohlen-Arten (der Erdkohle und Moorkohle) verhalten, dass nämlich im Allgemeinen der Streichtorf weniger schwindet als der Stechtorf.

Bemerkungen und Vorschläge wegen Anwendung des beschriebenen Ofens bei der Verkohlung des Holzes.

Die eigenthümliche Construction dieses Verkohlungs-Ofens giebt ihm, wie schon bemerkt, bei seiner Anwendung nicht geringe Vorzüge vor andern Oefen dieser Art und die Vortheile, deren ich schon in Vorstehendem gedachte, scheinen ihn auch bei der Holzverkohlung zu empfehlen, wenn diese gleich vielleicht hie und da einige Abänderungen erheischen möchte.

Es dürften sich diese vorzüglich auf die Erreichung zweier Zwecke erstrecken, nämlich

auf die Vergrösserung der Quantität, welche verkohlt werden könnte, und

auf die möglichste Verminderung des Aufwandes bei der Feuerung.

Was die erstere betrifft, so würde dieselbe durch etwas vergrösserte Cylinder erreicht werden können, deren Dimensionen man, ohne eine Verzögerung der Verkohlungsarbeit befürchten zu dürfen, auf eine Länge von $1\frac{1}{4}$ Elle und eine Weite von 18 Zoll im Lichten erhöhen könnte, wobei ein solcher Cylinder einen Raum von $2\frac{3}{4}$ Cub. Fuss einschliessen würde. Bei dieser Einrichtung könnten in 24 Stunden 132 Cub. Fuss Holz verkohlt werden, was wöchentlich für einen Ofen in runder Zahl 10 Klftr. $\frac{5}{4}$ elliges Scheitholz betragen würde; für zwei dergleichen Oefen wären daher jährlich 1000 Klftr. Holz anzunehmen.

Wenn bei dieser Vergrösserung der Cylinder die Länge des, für den hier beschriebenen Verkohlungsofen angegebenen

Kanals beibehalten werden sollte, so würde derselbe, anstatt der bisherigen 20 Stück Cylinder, deren zwar nur 16 Stück der vergrösserten fassen, allein diese Zahl würde, selbst wenn sie auch noch um einige vermindert (der Kanal daher noch etwas abgekürzt) werden sollte, bei der Anwendung des Ofens zur Holzverkohlung dennoch hinreichend sein, da das Holz keiner so allmäligen Erwärmung als die Braunkohle bedarf.

Die Dimensionen der Weite des Kanals würden dabei nur eine geringe Abänderung erleiden. Auf der Zeichnung meines hier erbauten Ofens ist die Weite 1 Elle 6 Zoll angegeben und da die Höhe über den Laufbahnen 18 Zoll ist, letztere selbst aber 5 Zoll hoch sind, so beträgt die ganze Höhe des Kanals 23 Zoll. Diese ist nun zwar für die bei mir angewendeten Cylinder zu gross, wesshalb sie auch bei einer Veränderung des Ofens vermindert werden soll, wodurch eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial bewirkt werden muss, da die Heizung eines ziemlich grossen leeren Raumes dadurch wegfällt; für die zur Anwendung bei der Holzverkohlung vorgeschlagenen Cylinder aber kann sie gerade beibehalten werden, denn da ein Raum von 1 Zoll zwischen den Cylindern und der Decke des Kanals, und unter denselben ein solcher von 3 Zollen hinreichend sein würde, so darf man nur die Laufbahnen auf 3 Zoll erniedrigen, was noch hinreichenden Raum für den Durchzug der Hitze giebt, um die richtige Höhe für 18 Zoll im Lichten haltende Cylinder zu haben.

Die Weite des Kanals allein würde einer Vergrösserung unterworfen und bei Cylindern von 1 Elle 6 Zoll Höhe, anstatt gegenwärtig 1 Elle 6 Zoll, dann wenigstens 1 Elle 10 Zoll werden müssen, damit die Cylinder noch freien Spielraum genug für ihren Lauf haben und nicht zu oft dem Anlaufen an die Wände des Kanals ausgesetzt sind, wenn zuweilen eine schiefe Auflage derselben Statt haben sollte.

Diese Vergrösserung der Weite des Kanals, um etwa 4 Zoll, würde durch die vollkommnere Ausfüllung der sich gleich bleibenden Höhe desselben nicht nur ausgeglichen, sondern auch noch um ein Bedeutendes überwogen werden, wesshalb nicht nur kein vermehrter Aufgang an Feuerungsmaterial gefürchtet, sondern vielmehr eine Verminderung desselben erwartet werden darf, die noch durch die grössere Masse des sich aus dem zu

verkohlenden Holze entwickelnden brennbaren Gases, im Vergleich zu der aus den Braunkohlen, bedeutender wird.

Auch bei der Feuerung selbst, wenn diese nicht gerade zufällig mit Braunkohlen geführt werden sollte, würde man, durch Anwendung von nur *einem* Roste, eine Ersparniss zu bewirken im Stande sein. Dieser eine Rost nämlich würde bei der Anwendung des Torfs, zur Feuerung, wenn solcher in der Gegend zu finden ist, wie auch schon früher bemerkt wurde, hinreichend sein und auch ziemlich eng oder dicht angewendet werden können, damit das Durchfallen derjenigen Theilchen vermieden wird, die ihre Dienste noch nicht gänzlich durch vollkommene Verbrennung geleistet haben.

Für den Fall jedoch, dass zur Unterhaltung des Feuers die Gegend weder Braunkohlen noch Torf, oder billige Steinkohlen darbieten sollte, und daher Holz angewendet werden müsste, würde man wahrscheinlich Stockholz, Aeste, oder Reissig, als das Billigste dazu benutzen. Hiebei möchte es jedoch unzweckmässig sein, sich eines Rostes von Eisen zu bedienen, da ein, mit etwa 3, höchstens bei Stockholz 4 Rostlöchern von 1½ Zoll Weite versehener gemauerter Rost bessere Dienste thun würde, weil auf demselben ein sparsameres Verbrennen des Holzes Statt findet. Einen solchen Rost (denn zwei dergleichen würden hier ganz überflüssig sein) würde man auch bei solchem Brennmateriale wenigstens um 15 Zoll höher, als auf der Zeichnung angegeben ist, legen können, welches den Aufgang bei der Feuerung ebenfalls verringert und da der Aschenfall hiebei nur eine Höhe von ohngefähr 18 bis 20 Zoll bedürfen würde, so könnte die Schürgrube eine nur sehr unbedeutende Tiefe gegen die Hüttensohle erhalten, wenn nicht die Arbeit des Schürens selbst eine gewisse Höhe für den unter dem Bogen des Ofen-Kanals stehenden Arbeiter erforderte.

Bei der Anwendung des Stockholzes zur Feuerung würde man dasselbe nur grob gespalten anwenden und hienach sowohl dem Roste, als dem Schürloche, die nöthige Grösse geben müssen.

Nach meinem Dafürhalten würde, bei Anwendung dieses Ofens zur Verkohlung des Holzes bei Eisenhüttenwerken, die Einrichtung zweckmässig zu treffen sein, die Haupttheile des-

selben von Gusseisen herzustellen. Der ganze Kanal nebst seiner Decke könnte, bis auf ein kurzes Stück von einigen Ellen, welches unmittelbar der Flamme der Feuerung ausgesetzt ist, aus Platten von Eisen zusammengesetzt sein, wobei man jedoch, hinsichtlich der Zusammenfügung derselben, auf die Ausdehnung des Eisens in der Wärme die nöthige Rücksicht zu nehmen haben würde. Selbst die Bogen könnten von Gusseisen hergestellt werden, so wie der auf dem Pfeiler der Esse ruhende Fang; die eigentliche Esse aber könnte aus Blech bestehen.

Eine solche Erbauung dieses Ofens, welche bei Eisenhüttenwerken, wo Giesserei Statt findet, sehr leicht ausgeführt werden kann, würde mehrere Vortheile haben; denn nicht nur dass die anfänglich zwar etwas höher zu stehen kommenden Herstellungskosten durch die Dauer einer solchen Anlage hinlänglich ausgeglichen werden würden, so würde die schnellere und ganz genau auszuführen mögliche Erbauung eines solchen Ofens nicht geringe Vortheile haben.

Einen andern wesentlichen Nutzen würde sie jedoch noch in der Anwendung bei solchen Eisenhüttenwerken gewähren, welche ihr Holzbedürfniss in verschiedenen Perioden bald aus der, bald aus jener, oft entfernten, Gegend beziehen müssen, ein Umstand der häufig schon die Anwendung der bisherigen Verkohlungsöfen erschwert hat, da er, wegen des oft zu weiten Transports des Holzes zur Verkohlungs-Anstalt, die Kosten zu sehr erhöht. Für solche Fälle würde man da, wo die Gewissheit vorhanden ist, bedeutende Holzquantitäten mehrere Jahre hinter einander in einer und derselben Gegend zu erhalten, eine solche Verkohlungs-Anstalt in der Mitte der Holzschläge anlegen und sie, wenn auch die letztern endlich 1 bis 2 Stunden entfernt sein sollten, und man wenigstens noch die Aussicht auf Nachhalt für einige Jahre hat (was in holzreichen Gegenden doch immer der Fall ist), auf diese Zeit mit Vortheil anwenden. Die Erbauung eines solchen Ofens, dessen Haupttheile aus Eisen bestehen, würde dann schnell und mit geringem Kostenaufwande geschehen und seine Verlegung auf einen andern Punkt, wenn die Verkohlung in jener Gegend aufhören sollte, nicht mit bedeutenden Transportkosten verknüpft sein. Eine einfache, ebenfalls leicht transportable Be-

dachung desselben, durch eine, nur leicht von Holz aufgeführte und sowohl an den Seiten durch Bretter verwahrte, als auch mit solchen gedeckten Hütte, würde dann sowohl dem Ofen als den Arbeitern den nöthigen Schutz vor Wind und Wetter gewähren.

Der Ausführbarkeit meines Vorschlags wegen Anwendung des beschriebenen Ofens zur Holzverkohlung kann vielleicht von der und jener Seite in zweierlei Hinsicht der Einwurf gemacht werden, dass nämlich

1) der Aufwand zur Unterhaltung der zur Verkohlung nöthigen Hitze zu hoch zu stehen kommen dürfte und
2) dass es beschwerlich sein würde, die gefüllten Cylinder in und aus den Oefen zu bringen.

Was nun den ersten Punkt betrifft, so kann ich mit voller Ueberzeugung darauf entgegnen, dass die Feuerung, bei zweckmässiger Ofeneinrichtung, ein sehr unbedeutender Gegenstand sein würde, da er, wenn er auch, in Ermangelung der Braunkohlen und des Torfes, mit Holz bestritten werden müsste, doch durch die Vortheile, welche der Ofen gewährt, vollkommen übertragen werden würde. Hier, wo das zu verkohlende Holz, nicht wie bei andern Verkohlungsöfen, keinen Abgang erleidet, indem, da weder Lösche noch Brände erhalten werden können, die vollkommenste Verkohlung des dazu bestimmten Holzes Statt hat, reduciren sich, bei ununterbrochen fortzusetzen möglicher Verkohlung und dadurch zunehmender Erhitzung des Ofens, die Kosten des Aufgangs so sehr, dass dieser Gegenstand in keinen Betracht gegen die aus dieser Verkohlungsmethode hervorgehenden Vortheile kommen kann. Die in ganz grossen Stücken erhaltenen Kohlen, so wie der Umstand, dass kein Entzünden derselben möglich und daher kein Ablöschen derselben mit Wasser nöthig wird, was schlechtere Qualität und nachtheiligen Abgang noch nach der Verkohlung herbeiführt, sind noch überdiess sehr zu beachtende Umstände, die gewiss jedem Sachverständigen als höchst zu berücksichtigend erscheinen werden.

Ueber den zweiten Punkt habe ich nur zu bemerken, dass es, bei Anwendung der in Vorstehendem zur Holzverkohlung in Vorschlag gebrachten Cylinder, keiner andern Vorrichtung bedürfen würde, dieselben in den Ofenkanal zu bringen, als

der, bei der Beschreibung der Verkohlung der Braunkohlen angegebenen, wobei die Arbeiter, mit geringem Kraftaufwande, das Einlegen derselben vollbringen. Eine vielleicht noch um 6 Zoll vermehrte Erhöhung der Cylinder, wenn man Scheitholz von 6/4 Elle zur Verkohlung anwenden will, würde es vielleicht nöthig machen, einen einfachen Mechanismus (vielleicht mittelst einer Winde) anzuwenden, um die Cylinder mit Leichtigkeit vor und in den Kanal zu bringen. Eine dergleichen Vorrichtung würde man jedoch nicht zu scheuen brauchen, wenn man den Vortheil erwägt, dann, bei unverhältnissmässig geringen Feuerungs-Aufwande, in derselben Zeit 1/6 Holz mehr, also anstatt jährlich in einem solchen Ofen 500 Klftr., dann 600 Klftr. Scheitholz verkohlen zu können, und dabei auch nicht mehr an Arbeitslöhnen ausgeben zu dürfen.

Ueber die Anwendbarkeit dieses Ofens zu andern technischen Zwecken.

Die schon erwähnten wesentlichen Vorzüge dieses Ofens vor andern, welche in einer ununterbrochen möglichen Fortsetzung der Arbeit und in dem, nach Erfordern zu regulirenden Hitzgrade desselben bestehen, scheinen, mit allem Rechte, denselben auch noch zur Anwendung für verschiedene andere technische Zwecke als die sind, welche bereits angegeben wurden, geschickt zu machen. Ich will hier nur die Aufmerksamkeit auf einige, die mir gerade vor Augen liegen, lenken, wonach es leicht sein wird, diejenigen Anwendungen desselben noch aufzufinden, die bei der gegenwärtigen Stufe, welche die Technik erreicht hat, für die vielseitigen Arbeitsbranchen derselben angemessen sein könnten.

Die erste dergleichen Anwendung würde bei der Darstellung der, für die Pulverfabrikation nöthigen Kohle sein. Obschon nur wenig vertraut mit der Fabrikation des Schiesspulvers in ihren einzelnen Theilen, weiss ich nur, dass gut eingerichtete Fabriken sich bei der Darstellung der benöthigten Kohle besonderer Verkohlungsöfen bedienen, bei denen jedoch, wenn gleich ihre Einrichtung so getroffen, dass zwar eine ziemlich vollkommene Verkohlung der dazu verwendeten Hölzer möglich ist, d. h. weder sogenannte Brände noch Asche

oder Lösche erhalten wird, gleichwohl weder ein ganz vollkommen gleicher Ausfall des Products erhalten, noch jedesmal derjenige Hitzgrad ganz genau getroffen werden kann, welcher der geeignetste für die Fabrikation eines guten Schiesspulvers ist. Nun kann es aber, nach meinem Erachten, bei Darstellung eines sich stets gleich bleiben sollenden Schiesspulvers nicht gleichgültig sein, ob die dazu verwendete Kohle bald bei einem schwachen, und vielleicht nicht lange andauernden, bald bei einem starken und länger anhaltenden Hitzgrade erzeugt wird, denn nothwendig muss diess auf die leichtere oder schwerere Entzündlichkeit des Pulvers, oder auf das Verhältniss der übrigen Bestandtheile desselben einen wesentlichen Einfluss haben, da bekanntlich eine anhaltend starke Hitze im verschlossenen Raume eine weit härtere und dichtere Kohle erzeugt, als diess im entgegengesetzten Falle geschieht. Bei Anwendung meines Verkohlungsofens würde, wie schon früher bemerkt, jeder beliebige Hitzgrad erlangt und gleichmässig fort erhalten und desshalb die Kohle stets von gleichem Grade der Härte und Dichtigkeit dargestellt werden können.

Bei dieser Gelegenheit will ich sogleich noch einer Anwendung dieses Ofens bei einer Fabrikation gedenken, wo derselbe, wenn letztere im Grossen geschehen und keine Rücksicht auf die Benutzung der aus den flüchtigen Stoffen des zu bearbeitenden Körpers zu bereiten möglichen Producte genommen werden sollte, sehr anwendbar sein würde. Es ist diess bei der Bereitung der Thierkohle, oder des Beinschwarzes, dessen Anwendung zu verschiedenem Gebrauche sich immer mehr erweitert, so dass man nicht immer genöthiget ist, auf die Gewinnung der Nebenproducte besondere Rücksicht zu nehmen. Hiebei würde es so anwendbar, als zur Ersparung unnöthiger Anlagskosten zu empfehlen sein, sowohl die Zahl der Cylinder vielleicht bis zur Hälfte zu vermindern, als auch letztere kleiner herzustellen, also überhaupt die ganze Verkohlungs-Anstalt nach einem verjüngten Maassstabe zu errichten, da ohnediess bei einer solchen Vorrichtung die Fabrikation sehr beschleunigt und mit geringen Kosten betrieben werden würde.

Aber nicht bloss zur Verkohlung allein, sondern auch noch zum Brennen und Rösten anderer, z. B. mineralischer Körper, in Stücken sowohl als im klaren, pulverisirten Zustande, könnte

dieser Ofen in manchen Fällen von nutzbarer Anwendung werden, wobei jedoch derselbe kürzer, also für weniger Cylinder eingerichtet werden könnte. Ich will hiervon nur einige als Beispiel anführen, nämlich Kalk, Gips und Erze.

Häufig findet man in Gegenden, wo man Steinkohlen hat, auch Kalk, den man zwar bei diesem Feuerungsmateriale brennen, aber dann nicht als Weisskalk, sondern nur zum Vermauern anwenden kann. In diesem Ofen würde er jedoch bei Stein- und Braunkohlen unbeschadet seiner Weisse und in vollkommenster Reinheit gebrannt werden können und eben diess würde auch bei dem Gipse der Fall sein.

Schlüsslich füge ich noch die Bemerkung bei, dass sowohl beim Kalk- und Gipsbrennen, als bei allen andern Anwendungen dieses Ofens, die einen höhern Hitzgrad als den der Verkohlung erfordern, die Cylinder von gegossenem Eisen keine lange Dauer haben würden und man sich dieselben dazu aus feuerfestem Thone anfertigen müsste, was für Jeden, der mit dieser Arbeit einigermaassen vertraut ist, keine schwierige Aufgabe sein wird und wozu man sich die nöthigen Erfahrungen durch einige mit den in der Gegend vorkommenden feuerfesten Thonarten anzustellende Versuche bald verschaffen kann, wenn nicht Porzellan-, Steingut- oder Glasfabriken in der Nähe sind, durch die man sich, da sie für dergleichen Arbeiten besonders eingerichtet sind, für den Anfang wenigstens die nöthigen Gefässe verschaffen kann.

Gera, im Febr. 1834.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber den Chonikrit und Pyrosklerit, zwei neue Mineralspecien,*

von

Franz von Kobell.

Diese Mineralien finden sich auf Elba und kommen miteinander, manchmal sehr innig verwachsen vor, öfters auch in Begleitung von einem talkähnlichen Mineral, welches, zum Theil von zartfasriger Structur, das Gestein in schmalen Adern und Streifen durchsetzt und ebenfalls neu zu sein scheint.

a) *Der Chonikrit.*

ist nicht krystallisirt; er bildet compakte Massen von unebenem und unvollkommen muschlichem Bruche. Seine Farbe ist weiss, manchmal schneeweiss, oder mit einem Stich ins Gelbliche oder Grauliche. Er ist matt oder wenig schimmernd, durchscheinend, bis an den Kanten durchscheinend.

Hart zwischen Steinsalz und Flusspath, beinahe wie Kalkspath.

Milde, bekommt auf dem Strich keinen Glanz. Spez. Gewicht = 2,91 bei 12° R.

Vor dem Löthrohre schmilzt er für sich ziemlich leicht unter Blasenwerfen zu einem graulichen oder graulichweissen Glase.

Im Kolben giebt er etwas Wasser.

In Borax ist er langsam zu einem wenig von Eisen gefärbte Glase auflöslich.

Mit Phosphorsalz zeigt er anfangs ein geringes Brausen und ist grösstentheils darin unlöslich.

Mit Kobaltauflösung befeuchtet geben die geschmolzenen Stücke ein blaues oder graulichblaues Glas.

Von concentrirter Salzäure wird das Pulver ziemlich leicht zersetzt und scheidet die Kieselerde, ohne Gallerte zu bilden, feinerdig ab.

Von den Silicaten mit gleicher geringer Härte ist demnach dieses Mineral vorzüglich durch seine Schmelzbarkeit unterschieden, wesshalb ich den Namen Chonikrit hierauf bezogen habe, von χωνεία das Schmelzen und κριτός abgesondert, unterschieden.

Eine vorläufige chemische Prüfung hatte ergeben, dass die Bestandtheile dieses Minerals Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Wasser sind. Die quantitative Analyse wurde auf folgende Weise mit 30 Gran angestellt.

Das feine Pulver wurde mit concentrirter Salzsäure durch Digestion und Kochen im Kolben zersetzt, die Kieselerde aufs Filtrum gebracht, geglüht und gewogen. Sie war vollkommen rein. Die Auflösung wurde mit Aetzammoniak versetzt, der Niederschlag *a)* aufs Filtrum gebracht, dann der Kalk durch kleesaures Ammoniak und weiter die Talkerde durch phosphorsaures Natrum unter Zusatz von Ammoniak gefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

Der Niederschlag *a)* wurde zur Scheidung der mit der Thonerde und dem Eisenoxyd niedergefallenen Talkerde in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit kohlensaurem Baryt in Ueberschuss versetzt und nahe bis zum Kochen erhitzt, wodurch die Thonerde mit dem Eisenoxyd gefällt wurde, die Talkerde aber aufgelöst blieb. Es wurde nun filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt, wieder filtrirt und die Auflösung zur Trockene abgedampft und das Bittersalz ausgeglüht. Hieraus fand sich die Talkerde.

Der durch kohlensauern Baryt erhaltene Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und so der Baryt abgesondert, die Auflösung aber mit Aetzammoniak versetzt und die Thonerde weiter durch Kalilauge vom Eisenoxyd geschieden. Die von dem Niederschlag mit Aetzammoniak abfiltrirte Flüssigkeit verrieth durch phosphorsaures Natrum nur noch unwägbare Spuren von Talkerde. Sämmtliche Niederschläge wurden in Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst und die geringen Quantitäten der erhaltenen Kieselerde gewogen.

Zur Bestimmung eines möglichen Alkaligehaltes wurden 30 Gran auf dieselbe Weise mit Salzsäure zersetzt, die Auflösung aber bis zur Trockne abgedampft, um die überschüssige Säure zu verjagen. Hierauf wurde Wasser zugesetzt und fil-

trirt, dann mit Aetzammoniak und kleesaurem Ammoniak präcipitirt, wieder filtrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und die Salzmasse ausgeglüht. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser übergossen, worin er nur zum Theil auflöslich war und unmittelbar ein Ueberschuss von kaustischer Kalkerde oder von Kalkmilch zugesetzt, aufgekocht, filtrirt und der Präcipitat mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Aus der Auflösung wurde der Kalk durch kleesaures Ammoniak gefällt, filtrirt, und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Beim Glühen des Salzes blieb indessen nur ein unwägbarer Rückstand. Das Mineral enthält demnach kein Alkali.

Der Wassergehalt wurde mit einer dritten Quantität durch längeres Ausglühen über der Weingeistlampe bestimmt. Wird das Glühen nicht lange genug fortgesetzt, so wird nur ein kleiner Theil des Wassers ausgetrieben. Die geglühten Stücke waren von der Härte des Apatits.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren für 100 Theile:

		Sauerstoffgehalt
Kieselerde	35,69	18,54
Thonerde	17,12	7,99
Talkerde	22,50	8,70
Kalkerde	12,60	3,55
Eisenoxydul	1,46	0,33
Wasser	9,00	8,00
	98,37	

Diese Mischung nähert sich der Formel:

$$A_2\,Si + 3\,\left\{\begin{matrix}Mg\\C\\f\end{matrix}\right\} Si + 2\,Aq$$

vielleicht auch $A\,Si + 1\frac{1}{2}\,\left\{\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\} Si + Aq$

wozu jedoch die Kieselerde nicht ganz ausreicht.

b) *Der Pyrosklerit*

kommt von krystallinischer Sturktur vor. Er ist spaltbar nach einer Richtung vollkommen, nach einer zweiten, zur ersten rechtwinklich, zeigt sich ein versteckter Blätterdurchgang, wel-

cher sehr undeutlich ist. Das Krystallsystem ist mithin rhombisch, vielleicht klinorhombisch. Aeussere Flächen sind nicht wahrzunehmen. Der Bruch ist uneben und splittrig.

Der Glanz auf den vollkommnen Spaltungsflächen ist schwach perlmutterartig, auf Bruchflächen ist das Mineral matt. Es ist durchscheinend.

Die Farbe grün, apfelgrün, stellenweise dem Smaragdgrünen sich nähernd, licht graulichgrün.

Hart zwischen Steinsalz und Flussspath, milde, Strich weiss.

Spec. Gewicht = 2,74 bei 13° R.

Vor dem Löthrohre ziemlich schwer schmelzbar zu einem graulichen Glase.

In Borax langsam zu einem von Chrom grün gefärbten Glase auflöslich.

Mit Phosphorsalz anfangs etwas brausend, dann nur schwer angegriffen.

Im Kolben bei gutem Feuer Wasser gebend.

Mit Kobaltauflösung erhält man eine graue Masse.

Von concentrirter Salzsäure wird das feine Pulver vollkommen zersetzt. Die Kieselerde scheidet sich ohne Gallertbildung ab.

Ueber der Weingeistlampe geglüht, verliert das Mineral nicht alles Wasser. Vor dem Gebläse geglüht, verlor es 11 p. C. Es theilt diese Eigenschaft, nur in hoher Temperatur das Wasser vollständig abzugeben, mit mehreren andern Talksilicaten, z. B. mit dem Chlorit. Die geglühten Stücke hatten eine bräunliche Farbe und waren undurchsichtig und matt geworden. Die Härte derselben nahm dadurch so zu, dass sie nun der des Orthoklas gleich kam.

Ich habe dieser Species desshalb den Namen Pyrosklerit gegeben, von πῦρ Feuer und σκληρός hart, obwohl mehreren Talksilikaten, wie Serpentin, Pikrosmin etc. dieselbe Eigenschaft, doch in einem geringeren Grade zukommt. Die chemische Analyse wurde mit 21 Gran des ungeglühten Minerals angestellt.

Das feine Pulver wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt; der Präcipitat der Thonerde etc. mit Aetzammoniak *a)* wurde wie bei der vorhergehenden Analyse mit kohlensaurem Baryt behandelt.

Die von diesem Präcipitat *a)* abfiltrirte Flüssigkeit, welche keine Reaction auf Kalkerde zeigte, wurde zur Trockne abgedampft und die Salzmasse ausgeglüht. Dann wurde heisses Wasser und eine gesättigte Auflösung von Baryterdehydrat in Ueberfluss zugesetzt, filtrirt, der Niederschlag mit etwas Barytwasser ausgewaschen, aus der Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure entfernt, wieder filtrirt, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand ausgeglüht. Er war aber so unbedeutend, dass wohl auf Abwesenheit eines wesentlichen Alkaligehaltes geschlossen werden kann. *)

Der durch das Barytwasser erzeugte Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung von der geringen Menge des schwefelsauren Baryts abfiltrirt, abgedampft und das Bittersalz mit dem aus *a)* erhaltenen ausgeglüht.

Der in *a)* erhaltene Niederschlag mit kohlensaurem Baryt enthielt neben Thonerde und Eisenoxyd auch Chromoxyd. Er wurde mit Kalilauge anhaltend gekocht und so der grösste Theil der Thonerde abgeschieden. Der Rückstand wurde in Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, mit Aetzammoniak gefällt und der Niederschlag gewogen. Dann wurde er mit Kalihydrat und etwas Salpeter geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt und die gelb gefärbte Lauge, welche kaum einen Stich ins Grüne zeigte, mit Salpetersäure neutralisirt. Dadurch wurde noch eine kleine Quantität Thonerde erhalten, welche auf ein Filtrum gebracht wurde.

Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt und der Niederschlag durch Ausglühen bestimmt.

Der Rückstand von der Auflösung des Kali's, das Eisenoxyd, wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt.

Die so erhaltenen Resultate waren:

Kieselerde	37,03	-	19,23
Thonerde	13,50	-	6,30
Talkerde	31,62	-	12,23
Eisenoxydul	3,52	-	0,80
Grünes Chromoxyd	1,43	-	0,43
Wasser	11,00	-	9,78
	98.10		

*) Ich musste dieses Verfahren einschlagen, weil mir kein Mate-

Die Formel des Minerals ergiebt sich also ohne Schwierigkeit, als:

$$\left.\begin{matrix}\dot{A}\\ \dot{C}\end{matrix}\right\} \dot{S}i + 2 \left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{f}\end{matrix}\right\} \dot{S}i + 1\frac{1}{2}\,\dot{A}q.$$

Der *Pyrosklerit* kommt sowohl in seinen physischen Eigenschaften, als in seinem chemischen Verhalten dem krystallinischen Serpentin, Pikrolith etc. sehr nahe; er unterscheidet sich aber auffallend durch den Thonerdegehalt, welcher bei diesen Mineralien nur zufällig ist und selten bis zu 1 p. C. vorkommt. Wollte man annehmen, dass hier die Thonerde zum Theil die Rolle der Säure spiele, so bekäme man ebenfalls eine vom Serpentin abweichende Formel, da die Quantität der Talkerde nicht hinreichend wäre, neben dem Silicat und Aluminat noch das Hydrat zu bilden.

Lychnell *) hat einen sogenannten Serpentin von Aker analysirt, welcher bis auf einen geringern Wassergehalt (7,33 p. C.) dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Pyrosklerit. Er zeigt keine Spur von Blätterdurchgängen und bildet vielleicht eine dichte Abänderung dieser Species. —

---

2) *Rutter's neue Heizmethode.*

John Obadiah Newel Rutter, ein Weinhändler zu Lymington in der Grafschaft Hamp, nahm unter dem 30. März 1833 ein Patent auf ein verbessertes Verfahren, Hitze zu verschiedenen Zwecken zu erzeugen durch Verbrennung und Zersetzung bituminöser, öliger, harziger, wachsartiger oder fettiger Substanzen in Verbindung mit Wasser. Dieses Verfahren soll bereits bei den Gasapparaten in Salisbury und auf einem Lymingtoner Dampfschiff ununterbrochen angewandt werden und seinem Zwecke vollkommen entsprechen.

Gewöhnlich bedient sich Rutter dazu des Steinkohlentheeres, den man für sich schon längst in Gasanstalten, wo er sich oft sehr anhäuft, als Feuermaterial benutzt, indem man ihn zu

rial übrig blieb, um durch eine besondere Analyse einen möglichen Alkaligehalt nachzuweisen, denn es ist sehr schwer, den Pyrosklerit ganz rein vom Chonikrit abzusondern.

*) Kastner's Archiv. B. XI. S. 112.

den brennenden Coke's oder Steinkohlen hinzuschüttet. Ein grosser Uebelstand bei dieser Heizungsmethode ist jedoch die grosse Masse dicken, schweren Rauches, welche sich dabei bildet. Ausserdem fand Herr Rutter, der im Winter 1833 in Lymington bei einem neuerrichteten Gaswerke beschäftigt war, durch Versuche, dass bei dieser Methode gewöhnlich $^2/_5$, oft sogar $^3/_4$ der wirklichen Heizkraft verloren gingen. Durch tropfenweises Einleiten des Theers wurde auch nicht viel gewonnen. Reichlicherer Luftzutritt zur vollkommenern Verbrennung des überwiegenden Kohlenstoffs hätte gänzliche Umgestaltung der Oefen erfordert und dennoch kaum zum Zwecke geführt, da durch den stärkern Luftzug auch eine verhältnissmässig grössere Fortleitung von Wärme bewirkt worden wäre. Diess brachte ihn auf die Idee, den Theer durch Hülfe des Wassers zu verbrennen, welche an sich zwar keinesweges neu, in dieser Ausdehnung jedoch noch nicht zur praktischen Ausführung gekommen.

Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dass man Wasser, Theer (oder statt dessen Oel u. dgl.) und Luft gemeinschaftlich in gehörigen Verhältnissen in eine von einem andern Brennmaterial unterhaltene Flamme einströmen lässt. Die Theorie ist klar und einfach. Das Wasser wird von dem überwiegenden Kohlenstoffe der Brennmaterialien (mit Einschluss des Theers u. s. w.) im glühenden Zustande zerlegt, und in Folge dessen werden (mit Ausnahme von mehr oder weniger Kohlensäure) lauter leicht verbrennliche, mit der Luft sich mischende, daher diese um so leichter und vollständiger desoxydirende, und beim Verbrennen meist sehr viel Hitze entwickelnde Gasarten, wie Kohlenoxydgas und verschiedene Kohlenwasserstoffgase erzeugt. Das Endresultat der Verbrennung ist natürlich auch hier Kohlensäure und Wasserdampf; leichter als bei irgend einer andern der gewöhnlichen Heizmethoden wird aber hier, durch gehörige Regulirung der Theer-, Wasser- und Luftströme, der Punkt sich treffen lassen, wo dem Feuer durch unverbrannte Stoffe (Kohle, Luft) nicht überflüssige Wärme (noch Licht) entzogen wird und die Flamme stets hell und rauchlos bleibt. Die Beschaffenheit derselben giebt daher, wie man leicht einsieht, selbst einen praktischen Maassstab für die Regulirung der verschiedenen Strömungen ab. Ist sie nämlich matt und schwan-

kend, so ist zu viel Wasser vorhanden; ist sie dunkel und rauchig, so herrscht der Theer vor. Das passende Verhältniss dieser Stoffe hängt übrigens begreiflicher Weise zum Theile von der Construction der Oefen ab, welche namentlich die Stärke des Luftzuges bedingt.

Besondere Apparate nimmt Rutter in seinem Patente nicht in Anspruch. Das Zuleiten von Theer und Wasser geschieht in Röhren, entweder gemischt oder gesondert; beide kann man vereinigt, aus einem Trichter, in welchem sie gesammelt und gemischt werden, oder auch jede für sich in das Feuer tropfen lassen, nur müssen beide zugleich daselbst eintreffen.

Nach Rutter's Berichte soll, bei gehöriger Leitung des Processes, die Wirkung von 15 Pf. Kohlentheer und eben so viel, oder nach Umständen etwas mehr Wasser und 25 Pf. Newcastler Coaks eben so gross sein, wie die von 120 Pf. Newcastler Steinkohlen bei der gewöhnlichen Feuerungsmethode; und in den Gasanstalten soll man bei dem neuen Verfahren nur 8 bis 12 Gallonen Theer während 24 Stunden gebrauchen, wo man früher 40, 50, ja bis 70 Gallonen während derselben Zeit verbraucht hatte. Man sieht indess leicht ein, dass die Vortheile der neuen Methode zu einem grossen Theile abhängig sein werden von den nach Lokalverhältnissen sehr wechselnden Preisen der Brennmateriale. In manchen Fällen fällt aber auch diese Rücksicht weg, wo, wie bei Dampfschiffen auf langen Seereisen, der grosse Raum, den das gewöhnliche Brennmaterial erfordert, so kostbar ist und die Ersparung und anderweitige Benutzung desselben zur Frachtaufnahme selbst höhere Kosten des Materials bei der neuen Methode aufwägt. Nicht nur Seewasser, sondern alle Arten schlechte, schmutzige und sonst unbrauchbare Wasser sind übrigens, wie man leicht einsieht, hierzu fast eben so tauglich, wie das reinste Wasser, was wiederum ganz besonders für die Dampfschifffahrt grossen Vortheil gewährt.

Wir wollen daher dieser neuen Methode, obwohl sie noch keinesweges so umfassend geprüft worden, um ein entscheidendes Urtheil zu gestatten, gern, namentlich für bestimmte Zwecke und Localitäten, unermessliche Vortheile zugestehen; wenn aber ein englischer Referent davon eine neue Gestaltung der Welt

erwartet, so können wir diese Hoffnung (bei Berücksichtigung der in neuerer Zeit vielfach besprochenen Löschversuche mit Häcksel) nur in so fern theilen, als die Zeit sich zu verwirklichen scheint, von der ein altes Lied singt, wo die Flüsse brennen und die Bauern mit Stroh herbeikommen, um zu löschen. (Mechanic's Magazine No. 259 und 530 und im Auszuge in Baumgartner's Zeitschrift B. III. Hft. 1. S. 77 ff.)

---

3) *Kaliumkrystalle.*

Spuren von Krystallisation hat man längst beim Kalium erkannt in der mehr oder weniger deutlichen krystallinischen Textur, welche die Schnittflächen zeigen, deren Zeichnungen, nach Art der *Widtmanstäten'schen* Figuren auf Meteoreisenmassen, oder nach Art des sogenannten *Moiré metallique*, sich besonders entwickeln, wenn es eine Zeitlang in Bergöl aufbewahrt worden. Eine solche Schnittfläche findet man in Baumgartner's Zeitschrift für Physik Bd. 3. Hft. 1. Taf. I. Fig. 1. von Herrn Professor Pleischl in Prag, der seit Jahren die Krystallisation des Kaliums zu erforschen bemüht war, abgebildet. Vergebens versuchte Pleischl das Kalium, nach Art des Schwefels u. s. w., durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen zur deutlichen Krystallisation zu bringen; bessern Erfolg hoffte er von der Sublimation, als ein Zufall, der diese Hoffnung zu rechtfertigen scheint, seinen Wünschen entgegenkam.

Als er nämlich vor Kurzem Kalium rectificirte, fand er beim Abschrauben des Deckels auf der kohligen Masse im Rectificationstiegel ein etwa ½ Zoll langes, der Gestalt des Flintenlaufs (aus welchem es wahrscheinlich durch die Erschütterung beim Abschrauben des Deckels herabgefallen war) entsprechendes und auf der innern Fläche ausgehöltes Stück Kalium. Auf dieser letztern zeigten sich, auf einem Uhrglase, unter einer sehr dünnen Bergölschicht, mit einer guten Loupe betrachtet, deutliche, sehr kleine *freistehende Kaliumkrystalle* mit lauter rechten Winkeln, und zum Theil in unverkennbarer Würfelform. Die meiste Aehnlichkeit zeigt diese Krystallisation mit dem künstlich krystallisirten Wismuth und dessen herrlichen

Zeichnungen *à la grecque*. Jeder mögliche Zweifel über die wahre Natur dieser Krystalle wurde dadurch gehoben, dass einige derselben, abgeschnitten und auf Wasser gebracht, mit der für das Kalium charakteristischen violetten Flamme verbrannten. Ein Bild davon, wie sich die Krystalle, unter einer guten dreifachen Loupe, dem Auge darstellten, giebt eine dem Journale, welchem diese Notiz entnommen ist, beigefügte Zeichnung. (Baumgartner's Zeitschrift Bd. III. Hft. 1. S. 1—7.)

---

4) *Mechanischer Gährungsregulator und Rosinenessig.*

Mechanischen Gährungsregulator nennt Jos. Knežaurek einen mit wenigen kleinen Löchern versehenen Fassdeckel, mit welchem das der geistigen Gährung unterworfene Gut bedeckt wird, so dass sich das während der Gährung entwickelnde Kohlensäure-Gas durch jene kleinen Oeffnungen hindurch zwängen muss; hierdurch entsteht nun ein starkes Klopfen, welches ein gutes Mittel darbietet, den Gang der Gährung gehörig beobachten zu können. Hört dieses Klopfen auf (unter Umständen, welche keine anderweite Unterbrechung der Gährung vermuthen lassen), so ist es Zeit, die Flüssigkeit abzuziehen. Besonders macht der Erfinder davon Gebrauch bei Darstellung eines angeblich dem besten, aus Wein bereiteten Essige völlig gleichkommenden Weinessigs aus Rosinen, an deren Statt auch Feigen verwendet werden können.

Um einen Eimer Rosinenessig zu erhalten, werden 12 bis 15 Pf. gut gereifte grosse Rosinen, sammt den Stengeln, zwischen zwei hölzernen Walzen oder in einem Mörser zerquetscht, auf dem Boden eines Gährfasses ausgebreitet, mit jenem durchlöcherten Deckel oder Gährungsregulator bedeckt und mit 40 Maass siedendem Wasser übergossen, bei 16 bis 20° R. äusserer Temperatur der Gährung unterworfen. Nach beendigter Weingährung, ungefähr nach 3 bis 4 Tagen, in ein anderes Gefäss abgelassen, mit 1 Maass entfuselten Spiritus oder 2 Maass Branntwein und 2 Maass gutem Weinessig gemengt und nach dem gewöhnlichen Verfahren der Schnellessigfabrikation zu Essig verarbeitet, dann auf Fässer abgezogen und 1 bis 2 Monate

liegen gelassen. Wird der abgegohrene klare Rosinenwein zuvor einige Wochen im Keller auf Fässern liegen gelassen, so wird noch ein viel edleres Product erhalten. (Baumgartner's Zeitschrift B. III. Hft. 1. S. 39.)

---

5) *Ueber das Kreosot und dessen medicinische Anwendung.*

Das Kreosot, (heisst es im *Journ. de Pharm.* Janv. 1834 S. 40.) dieses so merkwürdige, von Herrn Reichenbach bei der Destillation gewisser Theerarten entdeckte Product, welches durch seine ausserordentlichen Eigenschaften und Wirkungen auf die thierische Oekonomie bestimmt zu sein scheint, eine wichtige Rolle in der Medicin zu spielen, musste nothwendig die Aufmerksamkeit der Praktiker und der Chemiker zu gleicher Zeit erregen. Mehrere haben sich bereits beeilt, es zu bereiten, aber ohne recht sichtlichen Erfolg; die Herren Billard, Apotheker zu Paris, und Olivier der Sohn, Fabricant chemischer Producte, haben so eben der Königl. Akademie der Medicin angezeigt, dass sie das Kreosot in grosser Menge, mit allen Eigenschaften, welche dessen Entdecker ihm zuschreibt, in einem eigenthümlichen Apparate gewinnen. Dieser gelungene Erfolg wird ohne Zweifel von sehr vortheilhaften Folgen sein, weil er gestatten wird, die Versuche zu wiederholen und fortzusetzen, welche bis dahin bei gewissen Krankheiten fast an das Wunderbare zu gränzen geschienen haben. Dieser Anzeige haben die Herren Billard und Olivier eine Probe von Kreosot beigefügt, welcher bei ihren damit zuvor angestellten Versuchen sich rein und namentlich ganz frei erwiesen hat von jenem neuen, *so fürchterlich brechenerregenden* Stoffe, dessen Vorkommen im Kreosot unter gewissen Umständen von Herrn Dr. Reichenbach hervorgehoben worden ist und dessen Gegenwart die ernsthaftesten Gefahren herbei führen könnte.

Obgleich das Kreosot (heisst es ferner im Februarhefte derselben Zeitschrift S. 123 u. ff.) bis jetzt nur einer kleinen Zahl von Versuchen hat unterworfen werden können, so haben doch beinah alle so vortheilhafte Resultate gewährt, dass man glauben darf, dieses kostbare Agens sei, in die Heilwissenschaft

aufgenommen, eine Eroberung von Wichtigkeit und Dauer, wie Alles hoffen lässt. Insbesondere nur äusserlich ist dieser Körper bis dahin angewandt worden; es scheint wesenlich dazu geeignet, bösartige Schäden zu verbessern und Blutflüsse zu stillen. Man hat es auch mit dem grössten Erfolg angewandt, um augenblicklich die heftigsten, von Caries der Zähne herrührenden Schmerzen zu stillen; in diesem einzigen Falle bediente man sich des reinen Kreosots. In allen andern Fällen muss es mit Wasser vermischt werden, dessen Mengenverhältniss sich nach dem Gebrauche richtet, wozu es bestimmt ist.

Die verschiedenen Aerzte, welche es versucht haben, scheinen alle darin übereinzustimmen, dass es in den mehrsten Fällen sehr verdünnt angewandt werden müsse.

So hat Herr Dr. Coste der Akademie der Medicin angezeigt, dass er das Kreosot innerlich in Dosen von 1 Scrupel auf das Pfund Wasser oder von $^1/_{400}$ ungefähr, zu Gurgelwässern in Dosen von 1 Scrupel auf $^1/_2$ Pf. Wasser oder $^1/_{200}$ und äusserlich in Dosen von 1 Scrp. auf $^1/_4$ Pf. Wasser oder $^1/_{100}$ angewandt habe.

Herr Dr. Teallier hat neuerlich die *Société de médecine* des Seine-Departements davon in Kenntniss gesetzt, dass er so eben mit so schnellem als unerwartetem Erfolge das Kreosot gegen alte Verschwärungen in den Fällen angewandt habe, wo die gewöhnlichen Mittel, und selbst die Aetzung mit saurem salpetersaurem Quecksilber, gescheitert waren. Obwohl das Kreosot nur zu $^1/_{200}$ angewandt wurde, so bewirkte es doch jedesmal einen lebhaften Schmerz, der aber nur von kurzer Dauer war. Uebrigens hat Herr Teallier beobachtet, dass dieses Agens bei geringerer Verdünnung, auf mit grosser Empfindlichkeit begabten Theilen angewandt, sehr lebhafte, aber vorübergehende Schmerzen erregen könne, ohne jedoch weder Entzündung noch Desorganisation derselben zu bewirken.

---

6) *Atropin, Daturin und Hyoscyamin,*

vom

Hofr. Dr. Rud. Brandes. *)

Atropin habe ich aus dem Kraute und aus den Wurzeln

*) Aus einem Schreiben an Schweigger-Seidel.

krystallisirt dargestellt. Aus ersterem habe ich nur wenig erhalten, aus den Wurzeln mehr. Mein's Verfahren, das Atropin aus den Wurzeln darzustellen, ist sehr zweckmässig.

Auch *Daturin* und *Hyoscyamin* habe ich im vorigen Sommer aus dem Stechapfel- und Bilsenkraute erhalten, aber ebenfalls in so geringer Ausbeute, dass kaum einige Gran aus dem Pfunde Kraut erhalten wurden. Meist erhält man diese Körper als noch nicht reine, schwierig harzartig austrocknende und krystallinisch körnigte Substanzen. Das Daturin und Hyoscyamin scheinen durch Einwirkung kaustischer Alkalien noch leichter zersetzt zu werden, als das Atropin. Alle drei Alkaloide sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem; von Alkohol werden sie leicht aufgenommen, in Aether sind sie etwas weniger löslich. Aus dem Bilsen- und Stechapfelsamen lässt sich nach Geiger's Erfahrungen das Hyoscyamin und Daturin weit zweckmässiger bereiten als aus den Kräutern dieser Pflanzen.

---

7) *Hippursäure.*

In der Sitzung der *Soc. de Pharm.* zu Paris am 5. Febr. v. J. legte Herr Pelouze in Herrn Bontin's Namen eine reiche und sehr grosse Krystallisation von *Hippursäure* (Acidum uro-benzoicum, Harnbenzoësäure, nach Berzelius) vor, die er durch Modificirung des von dem Entdecker dieser Säure, Herrn Liebig, angegebenen Verfahrens erhalten hatte. Dieses besteht in Concentration des Harnes pflanzenfressender Thiere, Hinzufügung einer gewissen Menge Salzsäure, Waschung des reichlichen Niederschlages mit kleinen Mengen kalten Wassers und 2 bis 3 mal wiederholter Auflösung in Alkohol. Die letzte Lösung liefert fast weisse Krystalle. (*Jour. de Pharm.* März 1834. S. 176.)

Etwas anders drückt sich das *Journ. de Chim. méd.* (Febr. 1834. S. 127.) aus: „Herr Boutin erhielt diese Säure mit grösster Leichtigkeit und in reichlicher Menge durch Behandlung des Harnes von Pflanzenfressern mit Salzsäure, Verdampfung desselben zur Syrupsconsistenz, Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers, und endlich successive Behandlung mit kochen-

dem Wasser und mit Alkohol und ein wenig thierischer Kohle; Chlorkalium wendet er nicht dabei an, wie Liebig."

---

8) *Benutzung der Cerinthe glabra als Nahrungsmittel,*

vom

Generallieutenant v. Minutoli.

Der Apotheker Herr Dr. Rapin in *Payerne* im Waadtlande schlägt im Novemberheft des Journals der: *Société vaudoise d'utilité publique* vom Jahre 1832 die Benutzung dieser Pflanze als Gemüse vor.

Diese Pflanze ist perennirend, und bringt nach Maassgabe wie sie ihrer Blätter beraubt wird, immer wieder neue hervor. Sie gedeiht besonders in den Alpen, und man trifft sie hier unter andern oberhalb der Chartreuse du reposoir, dessgleichen in den Waldungen des Berges Meiri; im Iura, à la Séche des embornats oberhalb St. Georges; auf dem Berge Bovonner bei Trient und unterhalb Lalex; woselbst sie nach Murith während der Monate Juni und Juli blüht.

Gaudin sagt uns Theil II. Seite 28. seiner *Flora Helv.*, dass die Landesbewohner diese Pflanze als Heilmittel zu benutzen pflegten, indem sie solche mit etwas Butter gekocht zu Kataplasmen verwendeten.

Herr Dr. Rapin nebst mehreren seiner Bekannten haben es nun versucht, sie als Gemüse zu geniessen und sie sehr schmackhaft gefunden, indem sie gekocht wie Portulak schmeckt und ihrer Meinung nach den Spinat vollkommen ersetzen kann. Man hat sie bereits mit Erfolg in mehreren Gärten gezogen und Herr Thomas zu Bex, im Waadtlande, verkauft bereits Saamen und Pflanzlinge von dieser Cerinthe glabra.

Man pflegt hier solche auf zweierlei Art fortzupflanzen, erstens nämlich indem man sie säet und alsdann die jungen Pflanzen, wenn sie etwas kräftig geworden sind, in ein anderes Erdreich, etwa in ein Fuss Entfernung von einander versetzt; und zweitens, indem man die zahlreichen Verzweigungen des Halses der Pflanze davon trennt und diese so gewonnenen Ableger in die hierzu vorbereitete Erde setzt.

Zur Kenntniss der Mineralwasser.

I.

Einige Bemerkungen über Tyrol's Mineralquellen, nach Mittheilungen des Herrn Professor Ennemoser,

von

Gustav Bischof in Bonn.

Mein College, Hr. Prof. Ennemoser, ein geborner Tyroler, machte im Frühjahr 1833 eine wissenschaftliche Reise nach *Tyrol*, und brachte in diesem in geologischer Beziehung so merkwürdigen, aber im Ganzen noch wenig gekannten Lande den grössten Theil des Sommers zu. Auf meine Bitte stellte derselbe daselbst eine grosse Zahl von Temperatur-Beobachtungen der in verschiedenen Höhen, und namentlich der in der Nähe der Schneegränze entspringenden Quellen, so wie der aus den Gletschern hervorkommenden Wasser an, woraus sich sehr interessante Resultate über die Temperatur-Abnahme mit der Höhe ergeben. Davon werde ich in einer physikalischen Zeitschrift nähere Nachricht geben; hier beschränke ich mich, einiges über *Tyrol's* Mineralquellen, deren bereits an 150 bekannt sind, und von denen Ennemoser selbst mehrere erst aufgefunden hat, mitzutheilen.

1) Man findet daselbst viele Säuerlinge, von denen einige nichts als Kohlensäure enthalten sollen. Näher bekannt sind davon etwa 10: zu *Gleiers*, *Prutz* im *Innthal*, zu *Cavelonte* in *Fleims*, zu *Welschmichel*, *Ladis* und am *Josephsberge* bei *Meran*.

2) Erdige und salinische Wasser sind über 50 bekannt.

3) Eisenhaltige Mineralquellen kennt man ohngefähr eben so viele. Unter ihnen soll das *Bärenbad* bei *Neustift* in *Stubei* die grösste Menge kohlensaures Eisenoxydul enthalten.

4) Schwefelwasser findet man ohngefähr 30 bis 40, und ein Soolbad.

Von allen diesen Mineralquellen ist keine einzige genau untersucht. Nur einige wenige sind zu Bädern eingerichtet. Ueberhaupt kümmern sich die Aerzte *Tyrol's* nur wenig um diese von der Natur dargebotenen Heilmittel; gewöhnlich gebrauchen sie bloss die Landleute nach Gutdünken. Alles, was bis jetzt über *Tyrol's* Mineralquellen bekannt geworden, findet sich zusammengestellt in Osann's physikal. medicin. Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europa's. Th. II. *Berlin* 1832 S. 152 u. fg.

Die Temperatur der Mineralquellen *Tyrol's* richtet sich im Allgemeinen nach der Lage und Höhe des Orts ihres Hervorkommens. Die Schwefelwasser fand Ennemoser durchaus verhältnissmässig wärmer, als die sie umgebenden süssen Quellen. Im Allgemeinen fällt ihre Temperatur zwischen 11° und 15° R. Die wärmsten sind die Quellen des Bades auf dem *Brenner* zu 18° und die von ihm aufgefundenen und gemeinschaftlich mit dem Apotheker Oellacher zu *Innsbruck* qualitativ untersuchten 10 warmen Quellen in *Dux*, die in gleicher Höhe mit jenen am *Brenner*, etwa 1500 Fuss unter dem *Duxer* Gletscher liegen, und in einer Ausdehnung von 70 Schritten zum Vorschein kommen. Merkwürdig von diesen Quellen ist, dass ihre Temperatur von 11° bis 18°,2 von Nordost nach Südwest steigt. Es hat nämlich:

die erste	11° R.
die zweite	11°,7
die dritte	12°
die vierte	13°,7
die fünfte	16°
die sechste	16°,5
die siebente	17°
die achte	17°,3
die neunte	17°,8
die zehnte	18°,2

Mit der Wärme nimmt im Allgemeinen der Geruch nach Schwefelwasserstoff und ihre Ergiebigkeit zu. Das von allen zusammenfliessende Wasser hat die dem Mittel nahe kommende Temperatur von 15°, und beträgt so viel, dass es eine starke Mühle treiben könnte. Es fliesst etwa 70 Schritte vom Ursprung in den *Wildbach*, der 5° ist.

Auch einige intermittirende Quellen giebt es in *Tyrol*. So erscheint jährlich die Schwefelquelle an der *Töll* bei *Meran* anfangs Mai und verschwindet im November. Zu *Hitte* hinter *Platte* ist ein Teich, mitten im Felde, in welchem um Georgi (23. April) eine so starke Quelle entspringt, dass sie sogleich eine Mühle treiben könnte; sie verschwindet wieder um Katharine (25. Nov.). Diese Quelle stösst eine grosse Menge Gasblasen aus, hat einen sehr angenehmen Geschmack und ist wegen ihrer heilsamen Wirkungen sehr in Ansehen. Am 1. Aug. war sie 5° R., und sie soll stets gleich warm bleiben. Die Anwohner dieser beiden periodischen Quellen versichern, dass ihr Erscheinen und Verschwinden ganz regelmässig und unabhängig davon sei, ob es viel oder wenig schneit, ob ein trockenes oder ein nasses Jahr sei, und ob der Schnee früh oder spät im Herbste erscheint oder im Frühjahr verschwindet.

Zweien Quellen, welche wegen ihrer heilsamen Wirkungen von Alters her berühmt sind, die *Nockquelle* und die *Nattersquelle*, oberhalb *Innsbruck*, deren ausserordentliche Reinheit und geringer Gehalt an fixen Bestandtheilen schon von Crantz *) hervorgehoben wird, widmete Prof. Ennemoser eine besondere Aufmerksamkeit. Die *Nockquelle*, etwa 5000 Fuss über dem Meere entspringend, war am 27. Aug. bei 11° Luftwärme 5° R. und die *Nattersquelle*, welche schon von oesterreich. Erzherzogen in das nahe Schloss *Waidburg* zum Baden geleitet wurde, war 7° R. Beide sollten nach genauen, mit dem Apotheker Oellacker in *Innsbruck* angestellten Abwägungen specifisch leichter, als destillirtes Wasser sein. Da Prof. Ennemoser von beiden Wassern kleine Portionen mitgebracht hatte, so war ich im Stande, ein so auffallendes Resultat zu prüfen.

*) Gesundbrunnen der östreich. Monarchie. Wien, 1777. S. 62 und 63.

Mit dem *Nockwasser* habe ich, in Vergleich mit destillirtem Wasser, fünf Abwägungen auf einer sehr empfindlichen Waage vorgenommen, die mir das Resultat gegeben haben, dass kein Unterschied in dem spec. Gewicht des destillirten und des *Nockwassers* wahrzunehmen war. Da bei solchen Bestimmungen, wo es sich um Ausmittlung sehr geringer Differenzen handelt, der Einfluss der Temperatur von Bedeutung ist, indem 1° Wärme-Unterschied schon einen Gewichts-Unterschied von 0,0001 herbeiführt, und mir es bei jenen Abwägungen nicht gelingen wollte, beide Wasser in ganz gleicher Temperatur stets zu erhalten, sondern Schwankungen von 0°,2 bis 0°,4 R. statt hatten: so fand ich bald das destillirte, bald das *Nockwasser* um 0,0001 Gran schwerer. Die Correction wegen der Temperatur und das Mittel aus allen Abwägungen gab aber das angezeigte Resultat.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, nahm ich die spec. Gewichts-Bestimmung des *Natterswassers* in einem ungeheizten Zimmer vor, und berührte so wenig wie möglich das 1000 Gran Wasser haltende Fläschchen, und nur am Rande, mit den Händen. Auf diese Weise gelang es, beide Wasser in gleicher Temperatur zu erhalten. Aus zwei Bestimmungen ergab sich das spec. Gewicht des *Natterswassers* = 1,00015 und 1,00017, bei + 7°,4 R., das des destillirten = 1 gesetzt; also constant schwerer, als destillirtes Wasser.

Wenn nun gleich meine Versuche die des Hrn. Oellacker nicht bestätigt haben, was wohl in der geringeren Empfindlichkeit der von demselben gebrauchten Waage, und in der vielleicht weniger berücksichtigten Temperatur der Wasser liegen mag, so ist doch ein so geringer spec. Gewichtsunterschied zwischen einem Quellwasser und destill. Wasser sehr merkwürdig. Ich benutzte desshalb die beiden Quantitäten Wasser zur Bestimmung der Menge ihrer fixen Bestandtheile. So fand ich, dass sie in der *Nockquelle* $\frac{1}{22157}$ und in der *Nattersquelle* $\frac{1}{18030}$ betragen. Ein so geringer Gehalt ist mir noch nie in einem Quellwasser vorgekommen; leicht kann daher ein nicht mit gehöriger Sorgfalt destillirtes Wasser unreiner gefunden werden.

Der Rückstand von der *Nockquelle* war etwas bräunlich

und am Rande verkohlt, auch im Platintiegel geglüht, glimmte er etwas. Er enthielt daher eine organische Materie. Uebrigens enthielt er schwefelsaure Salze (wahrscheinlich Gyps und Bittersalz) und Chlormetalle (wahrscheinlich Kochsalz), ausserdem Eisen und Kieselerde, welche die vorwaltenden Bestandtheile zu sein schienen; ferner Kalk und Magnesia. Gefärbte Papiere zeigten keine Reaction. Oellacker fand in dem frischen Wasser bloss eine Reaction auf Magnesia, alle übrige Reagentien zeigten nichts an, welches davon herkommt, dass ich den Rückstand in concentrirter Lösung untersucht habe.

Der Rückstand von der *Nattersquelle* war fast weiss und beim Glühen im Platintiegel zeigte sich kaum ein Glimmen. Es waren daher kaum Spuren einer organischen Materie vorhanden. Uebrigens gab er etwas stärkere Reactionen auf schwefelsaure Salze (Gyps und Bittersalz) und Chlormetalle (Kochsalz). Interessant war es, dass der mit Wasser ausgelaugte, vorher stark geglühte Rückstand sich in Salzsäure unter Aufbrausen fast völlig auflöste, mithin kaum wahrnehmbare Spuren von Kieselerde sich zeigten. Diese salzsaure Auflösung enthielt eine kaum noch erkennbare Spur von Eisen, aber verhältnissmässig viel Kalk und Magnesia.

Eine so sehr geringe Menge Kieselerde und Eisenoxyd in einem Quellwasser ist eine seltene Erscheinung. Die geringste Menge Kieselerde, die ich in süssem Quellwasser, und zwar in einem überaus klaren, aus einem Kalkfelsen entspringenden, gefunden habe, beträgt immer noch $\frac{1}{70000}$; in Mineralquellen steigt sie oft bis auf $\frac{1}{10000}$, welches die grösste Quantität Kieselerde ist, die ich bis jetzt in Mineralwassern gefunden habe.

Eine solche eigenthümliche Zusammensetzung eines vom destillirten Wasser so wenig unterscheidbaren Quellwassers, wie die genannten beiden *Tyroler* Quellen sind, dürfte, besonders der *Nattersquelle*, einen gewissen Rang als Heilquelle einräumen, wenigstens im Sinne der Homöopathen. Dass allerdings an fixen Bestandtheilen sehr arme Mineralquellen dennoch sehr heilsam sein können, beweisen die Thermen *Gastein* und *Pfäffers*. Wird die noch ärmere *Nockquelle* und *Nattersquelle* künstlich erwärmt, so dürften beide, da hierdurch schwerlich eine theilweise Ausscheidung ihrer fixen Bestandtheile eintreten

wird, vielleicht den oben genannten berühmten Bädern an Wirksamkeit nicht viel nachstehen.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit auf die eigenthümliche Beziehung zu lenken, die in den Quellen zwischen der Kieselerde und organischen Materien statt zu finden scheint.

Jeder, der sich mit Analysen von Mineralwassern oder auch solcher Fossilien beschäftigt, die Kieselerde neben organischer Materie enthalten, weiss, dass die auf gewöhnliche Weise ausgeschiedene Kieselerde häufig grau oder dunkel gefärbt erscheint, dass sie aber sich ganz weiss brennt, wenn sie im offenen Platintiegel stark geglüht wird. Berzelius macht meines Wissens zuerst darauf aufmerksam. So führt er an*), „dass er die in Mineralwassern gewöhnlich vorkommende organische Substanz unter anderen mit einer fast eisenfreien Kieselerde verbunden in dem Sediment aus dem Wasser des sogenannten *Schiersäuerlings* bei *Königswart* gefunden habe, und dass die bei der Analyse dieser Wasser erhaltene Kieselerde immer mehr oder weniger dunkel an Farbe sei, ehe man den organischen Stoff durch Verbrennen zerstört hat. Ihm scheint derselbe überhaupt eine ausgezeichnete Verwandtschaft zur Kieselerde zu haben, und dieser vorzugsweise vor den andern Bestandtheilen des Wassers zu folgen. Die Erde ist alsdann beinahe schwarz, so lange sie nass ist, wird grau beim Trocknen, und wieder dunkel, wenn man sie anfeuchtet.“ Die beträchtlichen Massen von Kieselerde, welche die Mineralquellen am *Mont-Dore* abgesetzt haben und noch heut zu Tage absetzen **), enthalten nach Berthier ***) 5 Proc. Wasser und eine brennbare Substanz, wovon sie eine dunkle Farbe haben, die durch Calciniren verschwindet. In dem *Puits de César*, einer der Hauptquellen am *Mont-Dore* selbst fand er die bedeutende Menge von $\frac{1}{4762}$ Kieselerde. Ausser diesen Beispielen liesse sich noch eine grosse Zahl anderer anführen, welche auf die eigenthümliche Beziehung zwischen Kieselerde und or-

*) Gilbert's Ann. B. 74. S. 164. Vergl. auch S. 135 u. 171.

**) Vues et coupes des principales formations géologiques du département du Puy-de-Dome etc. par H. Lecoq et J. B. Bouillet. Clermont, Gerrand 1830. 8. Livraison. P. 222.

***) Ann. de ch. et de phys. T. XIX. P. 80.

ganischer Substanz hinweisen. Schliesslich möge mir nur noch erlaubt sein, auf Leop. von Buch's gehaltreiche Abhandlung über die Silicification organischer Körper etc.*) zu verweisen, in der er auf das merkwürdige Resultat gekommen ist, dass sich bei den Muscheln die Silicification nur allein auf die organische Substanz der Thiere äussere, und dass, wo eine solche organische Substanz nicht vorhanden ist, auch nie eine Silicification statt finde.

Wir haben allen Grund zu vermuthen, dass die chemische Verwandtschaft es ist, welche die Silicification organischer Substanzen und das hartnäckige Anhängen dieser an die Kieselerde bei Analyse der Mineralwässer bewirkt, und so dürfte vielleicht mit der Menge jener auch die Menge dieser in den Quellen zu- und abnehmen. So viel ist wenigstens gewiss, dass mir noch nie ein Quellwasser vorgekommen ist, in dem Kieselerde und organische Substanz in so überaus geringen Mengen vorhanden sind, wie in der *Nattersquelle*. Da durch Berzelius's neueste Untersuchung der Quellsäuren die Aufmerksamkeit der Chemiker von nun an überhaupt mehr auf die organischen Bestandtheile der Quellen gelenkt werden dürfte: so möchte es wohl in obiger Beziehung nicht unwichtig sein, hierbei auch auf das relative Verhältniss zwischen Kieselerde und diesen organischen Bestandtheilen zu achten.**)

*) Abhandlungen d. K. Akad. d. W. zu Berlin aus dem Jahre 1828. S. 43 u. fg.

**) In Berzelius's interessanter Abhandlung kommt mehreres vor, was im Zusammenhange mit dem Obigen steht. So fand dieser Chemiker (Poggend. Ann. B. 19. S. 19.), dass die aus der *Portaquelle* ausgeschiedene Kieselerde grau war, bei Brennen aber fast weiss wurde; desgleichen (S. 23.) dass das darin vorkommende Alkali durch eine organische Säure gesättigt ist; dessen ungeachtet das Wasser eine höchst bedeutende Menge Kieselerde in der löslichen isomeren Modification enthalte, in die sie durch den Einfluss von kohlensaurem Kali versetzt wird. Dieser Umstand, sagt Berzelius, könnte die Vermuthung erregen, dass da, wo das Wasser seine mineralischen Bestandtheile empfing, das Alkali sich noch in kohlensaurem Zustand befand, und dass das Wasser erst später mit den organischen Bestandtheilen versehen wurde. Ganz besonders wichtig, und vielleicht die oben bemerkte Beziehung zwischen Kieselerde und organischen Substanzen genügend aufklärend ist es, dass nach S. 243 *die Quellsäure mit der Kieselsäure* sich verbindet. Wenn nämlich Kieselerde aus einer quell-

Nach dieser Abschweifung führe ich noch an, dass Prof. Ennemoser ausserdem noch die Temperatur von 23 Mineralquellen *Tyrol's* bestimmt hat. Sie fällt zwischen 7° und 18° R. Mit Ausnahme einiger wenigen scheinen sie daher zu den Thermen zu gehören. Einige von ihnen hat er qualitativ untersucht.

In dem rothen Porphirgebirge von *Hafling, Mölten, Botzen, Fleims* bis *Trient* fand Ennemoser ausserordentlich wenig Quellen. In trockener Jahreszeit ist dort oft grosser Wassermangel. Die wenigen, daselbst entspringenden, kleinen Quellen sind selbst in höher gelegenen Orten viel wärmer, als andere in gleicher Höhe an anderen Stellen *Tyrol's*. Bäche sind dort selten; dagegen kommen zur Regenzeit sehr starke zerstörende Gebirgsströme herab.

Alles dieses beweiset, dass diese massigen Gebirge sehr wenig zerklüftet sein können, oder dass wenigstens die Klüfte sich nicht tief in das Innere hineinziehen.*)

---

säurehaltigen Flüssigkeit gefällt wird, so enthält der Niederschlag Quellsäure, von der zwar etwas mit Alkali ausgezogen werden kann; allein dennoch wird die Kieselerde beim Glühen schwarz und branstig animalisch riechend. Feucht ist er dunkelgrau, aber beim Trocknen fast weiss. Ist Berzelius's Vermuthung, dass das, was man bei Mineralwässern Extractivstoff genannt hat, Quellsäure und Quellsalzsäure ist, gegründet: so dürfte jedesmal Kieselerde, welche aus Mineralwassern ausgeschieden wird, und welche eine graue Farbe hat, sich aber weiss brennt, nichts anderes als eine Verbindung jener organischen Säuren mit Kieselerde sein. Da ferner die Quellsäuren, welche nach Berzelius's Untersuchungen allgemein verbreitet sind, Producte der Verwesung organischer Substanzen zu sein scheinen: so dürften dem gemäss, was Leop. von Buch hervorgehoben, die Silificationen nichts anderes, als die Folge von Verbindungen zwischen der durch Verwesung organischer Substanzen, z. B. der Muscheln und Austern, gebildeten Quellsäuren und Kieselerde, die in wässriger Auflösung, z. B. als Quellwasser, damit in Berührung kommt, sein. Auf diese Weise dürften wir genügende Aufschlüsse über die bis jetzt so räthselhafte Bildung kieseliger Concretionen an Stellen, wo nachweisbar organische Substanzen untergegangen sind, erhalten. Vielleicht dass das von Berzelius (S. 261.) untersuchte Bergmehl aus dem nördlichen *Schweden*, welches hauptsächlich aus quellsaurer Kieselerde besteht, nach Jahrhunderten oder Jahrtausenden zu irgend einer kieseligen Concretion, Feuerstein, Chalcedon, Achat etc. erhärtet.

*) Vergl. meinen Aufsatz in dem *neuen Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 1833. Heft 13. S. 249 u. fg.

II.

Ueber die Löslichkeit mehrerer, gewöhnlich für unlöslich gehaltener Oxyde und Salze in reinem Wasser,

von

Gustav Bischoff in Bonn.

Ich reihe diesen Aufsatz an den vorhergehenden, weil er ähnliche Gegenstände berührt, wie sie zum Theil dort abgehandelt wurden.

Bei einer kürzlich vorgenommenen Analyse eines an kohlensauren Alkalien und Kochsalz überaus reichen Mineralwassers, des *Heilbronn's* in einen Seitenthal des *Brohlthales*, brauchte ich eine grössere Menge destillirtes Wasser, um die durch Abrauchen erhaltenen fixen Bestandtheile auszulaugen, als jemals. Bekanntlich nimmt dieses Auslaugewasser stets von den unlöslichen Bestandtheilen etwas auf, was sich beim zweiten Abrauchen und nachherigen Wiederauflösen in einer geringeren Menge Wassers wieder ausscheidet. Man pflegt dieses gewöhnlich für Magnesia zu nehmen. In obigem Falle betrugen diese unlöslichen Bestandtheile, die wieder in Auflösung eingegangen waren, ungewöhnlich viel, was mich veranlasste, sie zu analysiren.

Sie wurden in Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung war nicht ganz klar, sondern es schwammen einige Flöckchen darin, welche zwar nicht näher untersucht werden konnten, aber gewiss nichts anderes, als Kieselerde waren. Auf dem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und das Filtrum eingeäschert ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,215 Gran. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit des Eisenoxyds durch Aetzammoniak niedergeschlagen, ausgewaschen und geglüht, erhielt ich 0,475 Gran. Nachdem das Eisenoxyd mit Aetzlauge behandelt, mit überschüssiger Salzsäure und nachher mit kohlensaurem Ammoniak versetzt worden, zeigten sich nach einiger Zeit weisse Flocken, die aber zu wenig betrugen zur Prüfung, ob sie aus reiner Thonerde, oder aus phosphorsaurer Thonerde bestanden. Oxalsaures Ammoniak brachte in der von dem

Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit nur eine sehr geringe Trübung hervor. Der auf dem Filtrum gesammelte oxalsaure Kalk ausgeglüht, mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak versetzt und bis zum Glühen erhitzt, betrug als kohlensaurer Kalk 0,675 Gran. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeiten wurden zur Trockne abgeraucht, und der Rückstand zur Verflüchtigung der Ammoniksalze ausgeglüht. Es blieben 9,55 Gr. eines weissen Pulvers zurück, das sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Aufbrausen auflöste, aber etwas Kieselerde zurückliess, die 0,315 Gr. betrug. Es bleiben daher für die Magnesia 9,235 Gr. übrig, welcher 19,151 Gr. kohlensaurer Magnesia entsprechen.

Die von dem Auslaugewasser aufgenommenen, durch Abrauchen und nachheriges Auswaschen mit einer geringen Menge Wassers wieder ausgeschiedenen Bestandtheile bestanden daher aus:

Kieselerde	0,215 0,315	0,53 Gr.
Eisenoxyd mit Thonerde, phosphorsaure (?)		0,475 -
Kohlensaurer Kalkerde		0,675 -
Kohlensaurer Magnesia		19.151 -
	Summa:	20,831 Gr.

Ich muss bedauern, dass ich zum Zweck der Analyse dieses Mineralwassers die Bestimmung der Menge des zum Auslaugen verwandten Wassers vernachlässigt habe. Das Merkwürdige liegt aber, wie mir scheint, darin, dass sich mit der kohlensauren Magnesia und mit der kohlensauren Kalkerde Kieselerde, die doch durch das erste Abdampfen und Erhitzen bis zum Glühen unauflöslich geworden sein sollte, und Eisenoxyd in reinem destillirten Wasser aufgelöst hatten. Auffallend ist die so sehr viel geringere Auflöslichkeit des kohlensauren Kalks gegen die der kohlensauren Magnesia; denn an jenem fehlte es nicht etwa, da in dem nach dem ersten Auslaugen übrig gebliebenen Rückstande die kohlensaure Kalkerde zur kohlensauren Magnesia sich verhielt wie 10: 16. Da übrigens Kieselerde, Eisenoxyd und Kalkerde nur ohngefähr 8 Proc. vom Ganzen betrugen: so rechtfertigt sich's, wenn bei gewöhnlichen Mineralwasser-Analysen das Ganze für kohlensaure Magnesia genommen wird, so fern es nur so wenig beträgt, dass es nicht weiter untersucht werden kann.

Ich konnte mit einigem Grunde vermuthen, dass die kohlensaure Magnesia, deren Löslichkeit in reinem Wasser schon längst bekannt ist, die Lösung der Kieselerde und des Eisenoxyds vermittelt habe. Um hierüber einige weitere Aufschlüsse zu erhalten, goss ich destillirtes Wasser, welches leicht bedeckt mehrere Wochen im Laboratorium gestanden, und daher ohne Zweifel etwas Kohlensäure angezogen hatte, auf ein Gemeng aus Magnesia alba, Eisenoxydhydrat und Kieselerdehydrat in unbestimmten Verhältnissen, und liess es unter öfterm Umschütteln mehrere Tage in einem wohl verschlossenen Gefässe stehen. Die Magnesia war solche, wie sie im Handel vorkommt; sie wurde aber so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als das Abwaschewasser noch durch Silber- und Baryt-Auflösung getrübt wurde. Das Eisenoxydhydrat war gewöhnlicher Eisenocher, wie er als Quellen-Absatz gefunden wird, und die Kieselerde war künstlich bereitet worden aus Kieselfeuchtigkeit. Das Wasser filtrirte ich noch durch obiges Gemeng und rauchte davon 19275 Gran in einer mit Fliesspapier wohl bedeckten Schaale von ächtem Porcellan zur Trockne ab. Es blieb ein weisser Rückstand, der oben am Rande ochergelb gefärbt war. Dieser Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung abermals zur Trockne abgeraucht, und wieder in Wasser, das mit etwas Salzsäure geschärft war, aufgelöst und abermals filtrirt. Es blieb eine geringe Menge Kieselerde zurück, die stark braun gefärbt war. Ich konnte sie nicht vom Filtrum abnehmen, musste sie daher mit demselben einäschern.

Die zurückbleibende Asche war vollkommen weiss: zum Beweise, dass die braune Färbung von einer organischen Materie herrührte, welche, wie sich aus der am Schlusse folgenden Untersuchung ergiebt, vom Wasser aus dem Eisenocher ausgezogen worden war. Die Kieselerde betrug nach Abzug der Asche vom Papier 0,025 Gran. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter analysirt und ich fand darin 0,075 Gran Eisenoxyd und 0,175 Gran kohlensauren Kalk. Letzterer rührte entweder vom Eisenocher oder von der Magnesia alba her. Die rückständige Flüssigkeit wurde zur Trockne abgeraucht und zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze und der Kohlensäure stark geglüht. Es blieben 2,11 Gran Magne-

sia zurück, die sich ohne Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure auflösten, aber wie diess bei allen Mineralwasser-Analysen zu geschehen pflegt, eine trübe Auflösung, von ausgeschiedener Kieselerde herrührend, gaben. Die Lösung wurde filtrirt und es blieben einige braune Stäubchen auf dem Filtrum zurück, die aber so wenig betrugen, dass nach dem Einäschern desselben und nach Abzug der Asche vom Papier nichts für die Kieselerde übrig blieb. Wir müssen daher die ganze Menge von 2,11 Gran für Magnesia nehmen, welcher 4,375 Gran neutrale kohlensaure Magnesia alba entsprechen, wenn dieselbe nach Berzelius 44,75 Proc. Magnesia hält.

In der untersuchten Flüssigkeit war daher 1 Th. Magnesia alba in 4088 Th. Wasser aufgelöst. Die Temperatur schwankte zwischen 10° und 11° R., während das Gemeng mit dem Wasser in Berührung war. Ich fand mithin die Magnesia alba viel geringer auflöslich wie Fife, nach welchem sie sich bei + 14°,4 R. in 2500 Th. Wasser, bei 80° R. in 9000 Th. auflösen soll. Berzelius*) erinnert, wie viel bei Bestimmung dieser Auflöslichkeit darauf ankomme, dass die Magnesia alba gut ausgewaschen worden ist. In dieser Beziehung habe ich schon oben bemerkt, dass ich sie so lange ausgewaschen habe, als das Abwaschwasser noch durch Silber- und Barytsalze getrübt wurde. Diess ist aber wohl nicht das einzige, was auf das Resultat Einfluss hat; denn je mehr das destillirte Wasser Kohlensäure enthält, desto mehr wird es Magnesia auflösen. Ein ganz genaues Resultat würde man also wohl nur dann erhalten, wenn man reine Magnesia alba in frisch destillirtem Wasser vom letzten Destillat zur Auflösung anwendete. Wie sehr die Auflöslichkeit der Magnesia zunimmt, wenn das Wasser viel Kohlensäure enthält, zeigen die Mineralquellen. Ich habe gefunden, dass, wenn eine natürliche Kohlensäure-Exhalation durch Wasser mit Magnesia alba 2½ Stunden lang in grossem Ueberschusse strömt, 1 Theil dieser Erde in 73 Th. Wasser sich auflöse.

Das Resultat der mitgetheilten Untersuchung ist demnach, dass 10000 Th. destillirtes Wasser aufgelöst haben:

Kieselerde	0,0130
Eisenoxyd	0,0389

*) Dess. Lehrb. II. 655.

Kohlensauren Kalk	0,0908
Magnesia alba	2,4462
	2,5889

Ein anderer Theil dieser filtrirten Auflösung blieb in einem offenen Glase mehrere Tage stehen. Sie trübte sich nach und nach, was besonders beim Umschwenken der Flüssigkeit zu bemerken war.

Auf diesem künstlichen Wege hatten sich indess noch lange nicht so viel Kieselerde und Eisenoxyd aufgelöst, als die Natur aufzulösen vermag. Ich will hier beispielsweise nur eine Analyse einer der vorzüglichsten süssen Quellen der hiesigen Gegend, die aus einem Kalksinter-Felsen entspringt, und ein überaus klares und angenehmes Wasser liefert, anführen. Diese Quelle heisst der *Queckbrunnen* und entspringt in *Burgbrohl*, mitten zwischen an Kohlensäure und Eisen sehr reichen Mineralquellen. In 10000 Th. dieses Wassers fand ich:

Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron nebst schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron	2,3810
Kochsalz	0,1188
Kieselerde	0,1430
Eisenoxyd nebst Thonerde	0,0994
Kohlensauren Kalk mit zweifelhaften Spuren von Strontian	0,9470
Kohlensaure Magnesia	0,8476
	4,5368

Hier sind also 11 Mal so viel Kieselerde und fast 3 Mal so viel Eisenoxyd vorhanden, als in jener künstlichen Auflösung.

Da stets ein Theil der Kieselerde bei Quellen-Analysen in Auflösung bleibt, der Magnesia folgt, und erst nach dem Ausglühen und Wiederauflösen derselben sich abscheidet: so wäre wohl die Vermuthung nicht ganz ungegründet, dass die Magnesia Antheil an der Auflösung der Kieselerde in dem Wasser habe. Zu Gunsten dieser Ansicht liesse sich sogar anführen, dass in den Analysen der *böhmischen* Mineralwasser von Berzelius mit der Zunahme des Kieselerde-Gehaltes auch die kohlensaure Magnesia, bloss mit Ausnahme des *Carlsbader kalten Säuerlings*, zunimmt, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

10000 Th. Mineralwasser halten	Kieselerde,	kohlensaure Magnesia
Königswarter Schiersäuerling	0,39	0,32

	Kieselerde	kohlensaure Magnesia
Töplitz	0,42	0,37
Carlsbader kalter Säuerling	0,47	0,13
Königswarter Badequelle	0,64	0,99
Carlsbader Sprudel	0,75	1,78
Königswarter Trinkquelle	0,85	2,12

Dehnt man aber diese Vergleichung über andere Mineralquellen aus: so findet sich keineswegs dieses Verhalten allgemein. So fand ich in den Mineralquellen von *Fachingen, Geilnau, Roisdorf* (Trinkquelle), *Selters* grössere Mengen kohlensaure Magnesia, als die *Königswarter Trinkquelle* enthält, aber viel geringere Quantitäten Kieselerde, als die hieran ärmsten unter den obigen halten. Trommsdorf fand in den *Franzensbadner* Mineralquellen gar keine Magnesia, aber nicht undeutende Quantitäten Kieselerde.

Eine schon längst bekannte Annahme ist es, dass wahrscheinlich die kohlensauren Alkalien das eigentliche Auflösungsmittel der Kieselerde in den Quellen seien, und Berzelius kommt in seiner Untersuchung der Quellsäuren ebenfalls darauf zurück.*) Auffallend wäre es indess, dass in den heissen Quellen *Island's*, nach Klaproth und Black,**) das kohlensaure Natron, gegen sein sonstiges Verhalten, die 3 bis 4fache Quantität Kieselerde sollte in Auflösung halten können. Black, welcher dieses schon bemerkt, glaubt, dass die Kieselerde anfangs mit einer viel grösseren Menge Alkali verbunden gewesen sei; dass aber nachher, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden, ein Theil das Alkali durch saure Dämpfe, welche sich mit dem heissen Wasser vereinigten, wieder neutralisirt worden sei. Selbst aber dieses angenommen, so würde die ganze Menge des kohlensauren Natrons doch nur nach Klaproth 1,6 und nach Black 1,2 von der Kieselerde betragen haben; also verhältnissmässig immer noch sehr wenig. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei *Carlsbad's kaltem Säuerling*, in welchem die Kieselerde ebenfalls das 3fache des kohlensauren Natrons beträgt, und selbst wenn wir hier mit Black eine ähnliche theilweise Umwandlung des kohlensauren Natrons in Glaubersalz und Kochsalz annehmen wollten, so würde die ganze Menge jenes Salzes, welches die Auflö-

*) Poggend. Ann. 1833. No. 9. S. 23.
**) Klaproth's Beiträge B. II. 99.

sung der Kieselerde bewirkt hätte, doch nur 0,8 vom derselben betragen haben.

Wenn das kohlensaure Natron das einzige Auflösungsmittel der Kieselerde wäre: so dürfte man wohl erwarten, dass mit jenem auch diese in den Mineralquellen wachse. Diess ist aber keineswegs der Fall. Ich habe mir die Mühe gegeben, die meisten aller bis jetzt analysirten Mineralquellen, welche kohlensaure Alkalien enthalten, zusammen zu stellen, aber überaus abweichende Verhältnisse zwischen diesen und der Kieselerde aufgefunden. So ist z. B. das Verhältniss der Kieselerde zum kohlensauren Natron in den an letzterem Salze reichsten Mineralquellen zu *Bilin* wie 1: 61 und wie 1: 42, zu *St. Nectaire* wie 1: 20, zu *Vals* wie 1: 114, und die an kohlensaurem Natron so überaus reiche heisse Quelle von *Vichy* hält nach Berthier und Puvis gar keine Kieselerde. Ich fand in der Eingangs dieser Abhandlung angeführten, an kohlensaurem Natron reichsten, Mineralquelle hiesiger Gegend das Verhältniss der Kieselerde zum kohlensauren Natron wie 1: 43. Dagegen ist dieses Verhältniss in den an kohlensaurem Natron ärmsten Mineralquellen zu *Königswart* in der Trinkquelle wie 1: 0,7, in der Badequelle wie 1: 0,4 und in dem Schiersäuerling wie 1: 0,3. Endlich ist es ja bekannt, dass es sehr viele Quellen giebt, die gar keine kohlensaure Alkalien, gleichwohl aber mehr oder weniger Kieselerde halten.

Karsten glaubte auf eine ganz überzeugende Weise darthun zu können, dass die Kieselerde in den Quellen durch Kohlensäure in Auflösung gehalten werde. Diesem widerspricht aber, dass häufig die heissen Quellen, welche wenig oder gar keine Kohlensäure halten, sehr reich an Kieselerde sind, wie namentlich *Carlsbad's* Sprudel und besonders die siedende Quelle zu *Reikum*, und dass nicht selten gewöhnliche süsse Quellen sehr bedeutende Quantitäten Kieselerde, oft viel mehr, als an Kohlensäure sehr reiche Säuerlinge, halten.*)

Aus allem diesen ergiebt sich, dass weder die kohlensaure Magnesia, noch die kohlensauren Alkalien, noch die Kohlensäure die ausschliesslichen Auflösungsmittel der Kieselerde in den Quellen sein können; ja sogar alle drei zusammengenom-

*) Poggendorff's Annalen VI. S. 360.

men dürften schwerlich diese Auflösung bedingen. Viel wahrscheinlicher ist daher die in dem vorhergehenden Aufsatze angedeutete Vermuthung, dass einen Hauptantheil an der Auflösung der Kieselerde in den Quellen die organischen Substanzen haben. Zu dem, was ich schon oben hiefür angeführt habe, lässt sich noch vieles hinzufügen, und ich werde auch bei einer anderen Gelegenheit alle hierauf Bezug habenden Erscheinungen zusammenstellen. Hier will ich nur noch auf einiges, was schon berührt worden, aufmerksam machen.

Berzelius*) führt es schon als eine Merkwürdigkeit an, dass die Kieselerde in *Carlsbads kaltem Säuerling* $\frac{1}{3}$ des ganzen festen Rückstandes ausmache; die organische Materie dieses Wassers (der Humus – Extract) beträgt aber auch nicht weniger als $\frac{1}{18}$ des festen Rückstandes oder $\frac{1}{6}$ der Kieselerde. Auch die heissen Quellen *Islands* scheinen eine organische Substanz aufgelöst zu halten. Klaproth**) berichtet nämlich, dass das *Reichumer* heisse Wasser nach dem Abrauchen die Kieselerde als eine *hellbräunliche*, steife, etwas trübe Gallerte zurückliess. Da er kein Eisen darin gefunden, so dürfte die bräunliche Färbung wohl von einer organischen Substanz herrühren. Ebenso spricht dafür der von Stanley***) an der Quelle verspürte Schwefelgehalt; denn da es schwefelsaures Natron hält, so kann man mit Wahrscheinlichkeit auf eine theilweisse Zersetzung desselben durch eine organische Substanz schliessen.†)

Combinirt man mit diesen Erscheinungen die schon angeführten neueren Erfahrungen von Berzelius: so wird es immer wahrscheinlicher, dass organische Substanzen überhaupt bei Bildung von Mineralquellen eine grosse Rolle spielen möchten. Ich verweise hier nur noch auf dessen Angabe, dass quellsaures Natron und quellsaurer Kalk das Vermögen besitzen, nicht nur eine gewisse Menge kohlensauren Kalks aufzulösen, sondern auch eine vielleicht grössere Quantität desselben vor der Fällung durch Fortkochen der Kohlensäure zu schützen.

*) a. a. O. S. 281.
**) a. a. O. S. 103.
***) Ebend. S. 102.
†) a. a. O. S. 27.

Da Berzelius die Quellsäuren auch in dem Eisenocher aus der *Portaquelle* gefunden hatte: so lag mir's, da ich beträchtliche Quantitäten gelegentlich auf meinen Excursionen gesammelten Ochers aus Mineralquellen vorräthig hatte, nahe, eine vorläufige Prüfung auf beigemischte Quellsäuren vorzunehmen.

Da dieser Eisenocher ebenfalls Wurzelfäserchen beigemengt hielt, so bemühte ich mich, dieselben so viel wie möglich durch Schlemmen und Seihen durch ein Haarsieb abzusondern, ohne jedoch die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass auch alles abgesondert worden. Hierauf verfuhr ich ganz nach Berzelius's Vorschrift*). Die nach mehr als einstündigem Kochen des Ochers in Aetzlauge abfiltrirte Flüssigkeit war braungelb, aber ganz klar. Nach abermaligem Aufkochen dieser Flüssigkeit setzte sich indess kein Eisenoxyd ab, und eben so wenig erhielt ich durch Schwefelwasserstoffgas, längere Zeit fort durch die Flüssigkeit strömend, einen schwarzen Niederschlag. Dieser Ocher zeigte daher ein ganz anderes Verhalten, als der von Berzelius untersuchte. Ein Theil der kalischen Auflösung, durch welche Schwefelwasserstoffgas nicht geleitet worden, wurde mit Salzsäure versetzt. Ehe noch alles Kali gesättigt war, entstand ein weisser Niederschlag, der gut ausgewaschen rein weiss war, und sich wie Thonerde verhielt. Demgemäss enthielt dieser Ocher keine Quellsatz-Säure. Dass aber die noch braungelb gefärbte Flüssigkeit eine organische Substanz enthielt, wovon die Farbe herrührte, zeigte sich beim Abdampfen; denn das zurückbleibende Chlorkalium war bräunlichgelb gefärbt und brannte sich mit Zurücklassung einiger Kohlenstäubchen ganz weiss. Das Chlorkalium zeigte nicht den geringsten Eisengehalt. Es war daher durch das Kali kein Eisensalz aus dem Ocher ausgezogen worden.

Da die Möglichkeit nicht bezweifelt werden konnte, dass die in der kalischen Flüssigkeit vorhandene organische Materie ein Product aus den Wurzelfäserchen oder aus anderen zufälligen organischen Substanzen durch das Aetzkali sein möchte: so schlug ich noch einen anderen Weg zur qualitativen Prüfung ein. Ich löste nämlich eine Portion Eisenocher in ver-

*) S. 238.

dünnter Salzsäure unter Mitwirkung von Wärme auf, filtrirte die Auflösung, fällte das Eisenoxyd durch Aetzammoniak, und wusch den Niederschlag so lange aus, als Silberauflösung noch reagirte. Das Eisenoxydhydrat wurde getrocknet, in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht und bis zum Glühen erhitzt, während das andere Ende in Kalkwasser tauchte, welches stark getrübt wurde. Diess beweiset die Gegenwart einer organischen Materie in dem Eisenoxyd, die mit demselben durch das Ammoniak präcipitirt worden war. Die von dem Eisen-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit liess weisses salzsaures Ammoniak zurück, das nach der Verflüchtigung eine schwarze Materie hinterliess, welche nach und nach ohne zu glimmen sich verflüchtigte. Ich kann nicht entscheiden, ob dieselbe ebenfalls etwas Organisches war.

Aus diesen vorläufigen Prüfungen scheint zu folgen, dass der untersuchte Eisenocher von einer Mineralquelle bei *Burybrohl* keine quellsauren Verbindungen enthalte, wie sie Berzelius in dem Ocher von der *Porlaquelle* gefunden hat; aber eine organische Substanz, von der es noch ungewiss ist, ob sie bloss zufällig oder wesentlich von der Quelle herrührend ist.

Ich bin im Begriffe, diese Untersuchungen fortzusetzen, und mir zunächst Quellen-Absätze möglichst frei von fremden Bestandtheilen zu verschaffen.

III.

Notiz über eine kürzlich bei Lavey im Waadtlande entdeckte warme Mineralquelle,

vom

Generallieutenant v. Minutoli.

Unter den topographischen Merkwürdigkeiten des Waadtlandes, die ich auf meiner diessjährigen Reise zu sehen Gelegenheit fand, gehört die kürzlich entdeckte Thermalquelle von *Lavey*, deren Benutzung zum Trinken und Baden man der einsichtsvollen Thätigkeit unseres eben so gelehrten als wackern Landsmanns, Herrn von Charpentier, verdankt.

Diese Mineralquelle entspringt an der äussersten Grenze des Cantons Waadt, oberhalb St. Maurice, etwa 20 Minuten vom Dorfe *Lavey* und 5 Minuten nördlich vom Weiler von Elex, in dem Strombette der Rhone selbst. Sie ward im Monat Februar des Jahres 1831 durch einige Arbeiter, welche bemüht waren, einige behufs des Forellenfangs innerhalb des Stroms angelegte Wehre wieder herzustellen, entdeckt. Als sie nämlich bei dieser Arbeit einige grosse Steine hinwegräumten, gewahrten sie heisses Wasser, welches zwischen solchen durchsinterte. Sie zeigten diess dem zeitigen Bergwerks- und Salinen-Director Herrn von Charpentier sofort an, der sich auch am ersten des Monats März an Ort und Stelle zur genauern Untersuchung jener so merkwürdigen Erscheinung begab. Zufälliger Weise hatten aber mehrere Tage zuvor starke Regengüsse die Rhone dermaassen gesteigert, dass ihr nunmehriger Wasserstand diejenige Stelle, aus welcher das heisse Wasser hervordrang, über zwei Fuss hoch bedeckte. Herr von Charpentier begnügte sich daher, ihren Gehalt dadurch vorläufig zu untersuchen, dass er einige Silbermünzen hineintauchte, welche sofort eine goldgelbe Farbe annahmen und hierdurch das Vorhandensein von geschwefeltem Wasserstoffgas beurkundeten. Von diesem Zeitpuncte an stieg die Rhone so sehr, dass ihre Gewässer zuletzt die in ihrem Bette vorhandene heisse Mineralquelle etwa 12 Fuss hoch bedeckten; so dass man alle fernere Untersuchungen bis auf den nächsten Winter aufschieben musste. Die Regierung des Canton Waadt trug hierauf dem Herrn von Charpentier die genauere Untersuchung jener fraglichen Mineralquelle auf.

Die Lokalität, woselbst sie sich befindet, legte einer solchen Untersuchung grosse Hindernisse in den Weg; denn erstlich ist der Strom an der Stelle, wo die Quelle, etwa in der Entfernung eines Drittels seiner ganzen Breite, zu Tage bricht, zwischen zwei Felsenwände eingeschlossen, die dessen Schnelligkeit sehr vermehren; und zweitens pflegt der Unterschied seines Wasserstandes, nach Maassgabe seines Fallens und Steigens wohl 12 Fuss zu betragen; aus welchen Umständen es folglich sattsam hervorgeht, wie schwer es fallen musste, diese Thermalquelle im Strombette der Rhone selbst aufzufangen und ausserhalb desselben zur weitern Benutzung zu leiten.

Es kam also hierbei zuvörderst darauf an, die warme Quelle selbst aufzufangen und zu verhindern, dass sie sich mit dem kalten Rhonewasser vermische. Herr von Charpentier liess daher zuerst in der Nähe des Ufers einen Brunnen von hinreichender Tiefe und Ausdehnung zur Aufnahme dieser Quelle graben. Als man bei dieser Operation bis etwa auf 12 Fuss Tiefe gelangt war, stiess man auf eine Schicht harten Kieses, aus welchem innerhalb eines Bereiches von etwa 5½ Fuss Länge und 4 Fuss Breite, aus mehreren vertikalen röhrenförmigen Oeffnungen, in welche man, ohne auf Hindernisse zu stossen, 15 Fuss lange Stäbe hineinstossen konnte, heisses Wasser hervorsprudelte. Herr von Charpentier liess hierauf diesen Abschnitt sofort in ein Behältniss einschliessen, das mit der grössten Sorgfalt angelegt und von grosser Haltbarkeit war. Dasselbe ist aus grossen Felsenblöcken erbaut, deren einige sogar 60 bis 80 Kubikfuss enthalten, welche durch starke Stämme von Lerchenbäumen zusammengehalten werden.

Man versuchte es hiernächst, die auf diese Weise aufgefangene Thermalquelle vermittelst einer Röhre, die etwa 5 Zoll im Durchmesser hielt, in die Höhe zu leiten; allein sie hatte kaum eine Höhe von 2 Fuss über den niedrigsten Wasserstand des Stroms erreicht, als sie bedeutend an Gehalt verlor, und man nunmehr diese Operation ganz aufgeben musste. Es war überdiess unmöglich, eine Pumpe innerhalb des Stroms zu ihrer Leitung anzubringen, und es blieb folglich zu ihrer endlichen Benutzung nur noch das einzige Mittel übrig, sie vermittelst eines unterirdischen Kanals aus dem Behältniss, worin man sie aufgefangen hatte, dorthin zu leiten, wo man sie eigentlich benutzen wollte.

Diese Arbeit ist auch im darauf folgenden Winter unter der so einsichtsvollen Leitung des Herrn von Charpentier, und durch den Eifer der dabei angestellten Eingebornen glücklich ausgeführt worden. Der Ableitungskanal zählt 1711 Fuss Länge und dessen Fall beträgt 2 Fuss 8 Zoll und 9 Linien. Sein Anfangspunct hat 15 Fuss Tiefe und befindet sich in einem aus Geschieben gebildeten Boden, der ohne alle Cohäsion ist, und die Arbeit sehr erschwert, wo nicht unmöglich gemacht haben würde, wenn man nicht zufälliger Weise im Monat März durch eine sehr trockene Witterung begünstigt worden wäre. Die

relative Tiefe dieses Kanals nimmt nach Maassgabe der successiven Senkung des Terrains dermaassen ab, dass sie auf einer Ausdehnung von etwa 30 bis 40 Toisen nur noch 5 bis 3 Fuss beträgt. Der Punct, wo er sammt der Quelle gegenwärtig mündet, heisst: *en Prècles* in der Gemeinde *Lavey*, welcher Punct etwa 1½ Stunde von *Bex* und eine halbe Stunde vom Dorfe *Lavey*, geradeüber von *St. Maurice* liegt.

Hierauf ward von Seiten der Regierung dem Chemiker Herrn Baupp zu *Vevey* der Auftrag ertheilt, diese Thermalquelle chemisch zu untersuchen, und Folgendes sind die Resultate seiner Analyse:

An geschwefeltem Wasserstoffgas . . .	252	cub.	Centimetres
— kohlensaurem Gas	422	—	—
— Stickstoffgas	10,04	—	—
An Chlor-Magnesium	0,004	Gran.	
— Chlor-Natrium	0,321	—	
— Chlor-Kalium	0,003	—	
— krystallisirter schwefelsauer Magnesia	0,002	—	
— krystallisirtem schwefelsauren Natrum	1,382	—	
— schwefelsaurem Kalk	0,099	—	
— kohlensaurem Kalk	0,064	—	
— kohlensaurer Magnesia	0,001	—	
— Kieselerde	0,045	—	
Von Mangan und Eisenoxyde	—	—	Spuren
— phosph. Kalkerde	—		
Summa	1,931	Gran*).	

NB. Die Gase wurden unter der Temperatur von 0 und unter dem Druck von 76 Centimetr. gemessen. Das spezifische Gewicht betrug 1,000102.

Die Temperatur des Wassers betrug in der Entfernung von etwa 60 Schritten von der Quelle 45° — 5° des hunderttheiligen Thermometers, und — 34—37 der Reaumurschen Skala.

Am 29. April desselben Jahres fiel die Temperatur dieser Quelle im Augenblicke des niedrigsten Wasserstandes bis auf 29 Grad, worauf sie abermals gesteigert ward, aus welchem Umstand man zu folgern geneigt sein möchte, dass der mindere oder grössere Druck des Stromes auf ihre Temperatur bedeutend einwirke. Dieser Druck schien ebenfalls einige Wirksam-

*) In wie viel Wasser? D. Red.

keit auf die Quantität des in den Kanal eindringenden Quellwassers zu äussern; denn am 29. April gab sie nur 15 Quart in der Minute, während sie späterhin 20 und mehrere Quart lieferte. Man glaubte anfänglich den Grund zu dieser Verminderung in der periodischen Durchsinterung des Quellwassers in den Einfassungsbrunnen suchen zu müssen, indem man sich zu dessen Erbauung eines nicht gleichhaltigen bindenden Lehms bedient hatte; allein genauere Beobachtungen werden es lehren, worin eigentlich der Grund zu einer ähnlichen Erscheinung liegt.

Was nun die Nutzanwendung dieser Thermalquelle anbetrifft, so erhielt der Herr Dr. von La Harpe von Seiten der Regierung den Auftrag, einen Bericht hierüber an den Sanitätsrath des Cantons abzustatten, den ich hier in einer freien Uebersetzung aus einem Schweizer-Journale*) mittheilen werde.

Herr von La Harpe sagt nämlich: „Nachdem ich von Seiten des Sanitätsraths aufgefordert worden war, einen Bericht über die Brauchbarkeit der bereits durch Herrn Baupp analysirten Thermalquelle anzustellen, begab ich mich nach *Bex*, von wo aus ich nach *Lavey* ging und an Ort und Stelle sowohl über die Lokalität der Quelle, als auch über ihre etwanige Nutzanwendung Beobachtungen anstellte. Was nun jene anbetrifft, so ist die Gegend, woselbst die gegenwärtig angelegten Bäder sich befinden, dürre und traurig, denn sie befinden sich auf einer schmalen sandigen Landzunge und sind dem Reflex der brennenden Sonnenstrahlen, welche von den sie umgebenden schroffen Felsen abprallen, so wie den hier hausenden Windstössen und Luftzuge stets ausgesetzt; welche Umstände den Aufenthalt hierselbst minder angenehm, als in andern Bädern machen: allein es steht zu erwarten, dass die Kunst hier mit der Zeit einschreiten und Lokalverbesserungen anbringen wird. Ueberdies" — fährt Herr von La Harpe fort, — „verliert das Wasser in dieser Entfernung von dem Punkte, wo es zu Tage bricht, bedeutend von seiner Wärme, und wollte man diesem Uebelstande dadurch abhelfen, dass man die Bäder in der Nähe der Quelle selbst anlegte, so würde man

*) Siehe: Journal de la Société Vaudoise d'utilité publique, faisant suite à la feuille du Canton de Vaud, publié par Monsieur Chavannes, Professeur à Lausanne 1832. Septemberheft, Seite 6, und Novemberheft, S. 61.

solche, wie diess Herr von Charpentier bereits so richtig bemerkte — dem Verderben der Rhonegewässer, den Lavinen und dem Sturze der Felsenblöcke und Gerölle der hier näher gelegenen Berge preisgeben *)."

„Der periodische Wechsel der Temperatur jener Thermalquelle hängt wohl mit von dem Einflusse ab, den die eisigen Gewässer der Rhone zur Zeit auf sie ausüben, und muss jene folglich nach Massgabe dessen sich verringern, als diese durch die starke Schmelzung des Schnees gesteigert werden. Man hofft aber diesem Uebelstande dadurch künftig einigermaassen abhelfen zu können, wenn man die das Wasser leitenden Röhren, mit schlecht Wärme leitenden Materialien, als zum Beispiel mit Kohlenstaub oder Lehm umgiebt, oder solche von bedeutendem Durchmesser anfertigt und ausserhalb stark verkohlt, und dem Wasser selbst einen schnellen Abfluss zu verschaffen sucht. Da der Wasserstrahl der Quelle eine Röhre, die etwa 13 bis 15 Linien im Durchmesser hält, ausfüllt, so dürfte es rathsam sein, das Wasser nur in grossen Massen zu vereinigen, damit es sich nicht zu schnell abkühlen könne."

„Was nun ihre eigentliche Heilkraft anbetrifft" — fährt Herr von La Harpe fort, — „so ertheilt ihr der geringe Gehalt an schwefelsaurem Kalk, der Mangel an kohlensaurem Natrum und das ihr beigemischte Seesalz wohl nicht eine gleiche Wirkung, als die der Heilquelle von *Schinznach;* allein vergleicht man sie dagegen mit den Quellen von *Pfeffers* im Canton St. Gallen, *Aix* in Savoyen und *Plombières* in Frankreich,

*) Referent ist dennoch der Meinung, dass man die Bäder ohne grosse Gefahr der Quelle näher anbringen könnte; indem sich jene angeblichen Gefahren leicht durch zweckmässige Vorkehrungen beseitigen liessen. Hierdurch könnte man das Wasser beinahe in dessen ursprünglichem Grade von Wärme benutzen, und würde die Kunst, eben so wie dort, zur Verschönerung der Umgegend, die nicht hässlicher als die des gegenwärtigen Standpunctes der Bäder ist, beitragen. Schade, dass die Quelle nicht näher am Dorfe *Lavey*, das reizend ist, zu Tage bricht; allein da dessen Entfernung nicht bedeutend ist, so würde man den Badeplatz durch Alleen und andere Anlagen sehr leicht mit diesem hübschen Orte in Verbindung setzen können. Auf jeden Fall hält dieses Bad wohl den Vergleich mit den Bädern von *Baden* in der Schweiz, *Pfeffers* im Appenzeller- und *Leuk* im Walliserlande aus, die dennoch wegen ihrer Heilkräfte so häufig besucht werden.

so muss man der Thermalquelle von *Larey*, wenigstens vor jener erstern, den Vorzug einräumen. Dagegen verleihen ihr das Vorhandensein von Chlornatrium, so wie des krystallisirten schwefelsauren Natrums, eine leicht erregende tonische Kraft. Aus allem diesem geht nun sattsam hervor, dass der Arzt den äussern Gebrauch dieser Gewässer überall da mit Erfolg wird anwenden können, wo er bei reizbaren Naturen die Thätigkeit der Haut wird erhalten, beleben und hierdurch wieder herbeiführen wollen. Es werden dieser Bemerkung zu Folge alle diejenigen, welche mit entzündlichen Ausschlägen und nervösen Rheumatismen behaftet sind, durch ihren Gebrauch eine merkliche Erleichterung finden." Dasselbe behauptet Herr von La Harpe rücksichtlich der Beseitigung sehr reizbarer Geschwüre und einer grossen Zahl von chronischen Uebeln, als zum Beispiel Affectionen des Magens, der Eingeweide, der Leber, der Brust, der Augen und anderer Organe. Von dem innern Gebrauch dieser Quelle erwartet Herr Dr. von La Harpe einen eben so günstigen Erfolg; indem ihr sehr geringer Gehalt an schwefelsaurem Kalk sie beinahe eben so geniessbar, als das beste Trinkwasser macht, während das ihr beigemischte Seesalz ihr stimulirende und resolvirende Eigenschaften verleiht; dagegen befördert das diesem Wasser in sehr geringem Gehalte beigemischte Glaubersalz die alvinischen Ausleerungen, ohne jedoch hierdurch die schleimige Sekretion der Eingeweide zu sehr in Anspruch zu nehmen.

Diesem Ergebnisse zu Folge dürfte nach Herrn Dr. von La Harpe die Heilquelle zu *Larey* ganz besonders bei Beschwerden des Unterleibes, bei der Hypochonderie, bei der Auszehrung, bei der Verschleimung der Drüsen, bei den Symptomen von schlechter Verdauung und zur Heilung der Gicht mit Erfolg anzuwenden sein. Desgleichen giebt es eine Menge von gastrischen Erscheinungen, welche theils von zu grosser Reizbarkeit der Digestivorgane, oder von einem Mangel an Thätigkeit derselben herrühren und zu deren Beseitigung man sich dieser Quelle mit Erfolg bedienen könnte.

Was nun die Vorkehrungen zu ihrem Gebrauche anbetrifft, so liessen die Herrn Dürr und Ravi aus *Bex* zuvörderst ein Paar Schuppen zur Aufnahme von 12 Badewannen erbauen. Desgleichen ward ein kleiner Brunnen zum Trinken und ein

kleines viereckiges Behältniss angelegt, in welchem letzteren bedürftige Kranke vorläufig Fussbäder nehmen konnten; während andere Partikuliers sich in der Eile Baraken zur Benutzung des Wassers erbauen, und wiederum andere sich im Dorfe *Lavey* selbst oder in *Bex* niederliessen, von wo aus sie die Bäder besuchten.

Nun sei es mir vergönnt, hier nachträglich noch einige Arbeiten anzuführen, die erforderlich waren, um theils den Gehalt des Wassers, als auch den Grad seiner Wärme zu vermehren. — Nach einigen Vorbereitungsarbeiten fing man nämlich am 28. December an, den alten Brunnen aufzuräumen, und am 14. Januar brachte man in solchem vier Pumpen zum Schöpfen des warmen und zwei zur Absonderung des kalten Wassers an. Nach Maassgabe dessen man den Brunnen erweiterte, ward er mit Balken und Bohlen, nach der Weise der in Freiberg üblichen Schachte, in einem Verhältnisse von 14 und 10 Fuss im Lichten, ausgesetzt. Am 18. Januar gelangte man auf die Sohle des alten Brunnens, dessen Bekleidung durchaus nicht gelitten hatte; dessen Raum aber unzureichend war, alle Sprünge der Thermalquelle aufzufangen oder zu vereinigen. Einer dieser Sprünge war bereits in einer vertikalen Richtung durch den das Behältniss einfassenden Lehm gedrungen.

Nachdem man noch fünf Fuss tiefer als die Sohle des ersten Brunnens in einem Grunde, der aus Kalk- und Kiesel bestand, bergmannsmässig, das heisst durch Sprengung, eingedrungen war, stiess man auf sämmtliche warme Wassersprünge, die sich in einem Raume von etwa fünf Fuss im Durchmesser haltend, vereinigt fanden. Die Hauptquelle hatte 32, die zweite 31, und die dritte 20 Grad Réaumur Wärme.

Am 27. Januar war man abermals fünf Fuss tiefer eingedrungen; so dass nunmehr die ganze Tiefe des Brunnens 25 Fuss betrug. Die Sohle des Brunnens besteht aus Kies; allein in einem Winkel desselben befindet sich ein grosser Block von Gneis von demselben Gehalte, als der des Berges *Morcles*, von welchem man aber bisher nicht zu behaupten wagt, ob er abgesondert daliegt oder mit den nahegelegenen Bergen zusammenhängt. Der warmen Wassersprünge zählt man eigentlich fünf, die zu Folge der mit einem vortrefflichen, in Berlin angefertigten Reaumurschen Thermometer angestellten Messung

26½, 28, 31½ und 33 Grad Wärme zeigten; und das Quantum ihres gesammten Wassers betrug das Doppelte von dem, was man im vorhergehenden Jahre gewonnen hatte.

Eine Silbermünze, die man abermals in solches tauchte, wurde gelbgefärbt wieder herausgezogen. Dreissig Arbeiter waren Tag und Nacht damit beschäftigt, den Brunnen theils tiefer zu graben, theils die sämmtlichen Pumpen im Gange zu erhalten.

Am 30. Januar hatte der neue Brunnen bereits eine Tiefe von 15 Fuss erhalten, so dass dessen nunmehrige Sohle sich 30 Fuss unterhalb des Strombettes der Rhone befand. Nachdem man die Quelle, die 33 Grad Reaumur hatte, mit der Hauptquelle, die aus einer durch Gneisblöcke gebildeten Höhlung drang, vereinigt und noch zwei Pumpen mehr zur Schöpfung des warmen Wassers angebracht hatte, so dass man deren nunmehr 6 zu diesem Behufe und 2 zur Absonderung des kalten Wasser zählte, so hielt es Herr von Charpentier für rathsam, nicht tiefer zu graben, indem das Wasserquantum durch diese letzte Arbeit nicht zugenommen hatte.

Er liess daher sofort die Arbeiter zur Auffangung und Einschliessung der warmen Quellen schreiten und zu diesem Behufe eine Art von kegelförmiger Tiene von Lerchenbaumdauben erbauen, die auf einem zirkelrunden Bodenstück ruht, das gegen den Felsen sich stützt und oberhalb durch eiserne Bänder zusammengehalten wird, und oberhalb der Tiene ward eine Röhre von Lerchenbaumholz, etwa 5 Zoll im Durchmesser haltend, zur Schöpfung des warmen Wassers angebracht.

Montags den 4. Februar hatte man bereits das runde Bodenstück der Tiene angebracht und war eben im Begriff Arbeiter in den Brunnen hinunter zu lassen, als die durch Regen und Schnee bedeutend gesteigerten Rhonegewässer, durch schlecht verbundene Blöcke des Wehrs, mit solcher Gewalt in den Brunnen eindrangen, dass er gegen Abend bereits bis oben mit dem Stromwasser angefüllt war, und nunmehr selbst die acht Pumpen zu dessen Trockenlegung nicht mehr benutzt werden konnten. Endlich gelang es dem Herrn von Charpentier, durch ununterbrochene sehr mühsame Arbeiten, den Brunnen theilweise zu leeren; allein ein abermaliger unterirdischer Durchbruch füllte denselben abermals an und machte alle

bisher gehabten Bemühungen fruchtlos. Am 12. Februar gelang es endlich diesem eben so gelehrten, als praktischen Geschäftsmann, das Wehr an dem Orte, wo das Wasser eingedrungen war, bis auf den Grund wegzureissen, die Steine und Balken, woraus es gebildet war, vorläufig durch Säcke, die mit Lehm angefüllt waren, zu versetzen und hierdurch das fernere Eindringen der Rhonegewässer zu verhindern und schlüsslich die Pumpen wieder zu benutzen, so dass bereits am 13. der Brunnen wiederum gänzlich vom Wasser befreit war und man sofort zur Einfassung desselben schreiten konnte.

Nachdem man nun die Brunnenröhre vollendet hatte, stieg das Wasser in solche hinein, lieferte aber auf diesem Wege nur 12¼ Quart in der Minute; während man durch das Pumpen deren 78 Quart in derselben Zeit gewann.

Gegenwärtig erzielt man also 78 Quart in der Minute, zu 34½ Grad Reaumur Wärme, welches 4680 Quart oder 234 Kubikfuss Wasser in der Stunde giebt, statt dessen man im vergangenen Jahre deren nur 30 gewann. Angenommen, sagt Herr C. Lardy, dem ich diese Bemerkung verdanke, dass man zur Füllung einer Badewanne 6 Kubikfuss Wasser gebrauchte, so würde man 39 Bäder in der Stunde und 390 während der 10 üblichen Stunden, die man gemeiniglich zum Baden benutzt, erhalten; welche Zahl mehr als hinreichend ist, um eine eben so bedeutende Anzahl von Badenden, als die das Leuker Bad Besuchenden, zu befriedigen.

Seit diesem am 6. März dieses Jahres abgestatteten Bericht des Herrn Lardy, hat die Temperatur der warmen Quelle sich bis auf 38 Grad an Ort und Stelle gehoben, so dass sie nunmehr in dem Bade selbst noch eine Wärme von 32 besitzt.

Nachweisung des tab. II. beigefügten Plans.

Fig. 1. steinerne Wehre*), die behufs des Forellenfangs innerhalb der Rhone angelegt sind.
— 2. Durchschnitt der Linie A, B.
— 3. Durchschnitt des Stückes C, D.

*) Ich nenne diese aus Steinen, nach Art unserer Brückenpfeiler und Eisbrecher erbauten Massen so, weil sie eigentlich gleich jenen, den starken Zudrang des Wassers und Eises abwehren sollen.

Fig. 4. Sohle des Brunnens, auf welcher man die Lage der verschiedenen Wassersprünge erblickt.

— 5. Durchschnitt des Brunnens, mit sämmtlichen Vorkehrungen zur Auffassung der verschiedenen Wassersprünge.

A. Grosse Wehr, unter welcher der Brunnen angebracht ist.

B. alte Wehr;

C. kleine Wehr;

D. Wehr, die die Leitröhre beschützt.

E. Gorge oder Zwischenraum zweier Fischwehre;

F. dessgleichen zu einer Fischwehr;

G. Kanal, der das Wasser in die Gorge leitet;

H. Rost mit Steinen belastet, der die Rhone verhindert, sich einzugraben;

I. Trennung zweier Wehre;

K. Brunnen der Mineralquelle, der eigentlich, wie Fig. 3 zeigt, oberhalb noch mit Steinen belastet ist;

L. Brunnen der kalten Quelle, die nur 7 Fuss tief liegt.

a, *a*. Warme Wassersprünge; nämlich:

a^1) Hauptsprung.

a^2) Sprung zu 33 Grad Reaumur.

a^3) — — 29 — — —

b) Boden, der die Sprünge der Quelle in die Tiene leitet.

c) Rand, der zur Befestigung der Dauben dient.

d) Unterlage zur Verstärkung des Bodens.

e) Umgekehrte Rinnen, welche die Wassersprünge a^3) a^4) und a^5) unterhalb des Bodens leiten.

f) Eine Art von kegelförmiger Tiene, die mit eisernen Reifen umgeben ist.

g) Oberer Theil der Tiene, der concav ist, um dem Luftzuge freien Spielraum zu verschaffen.

h) Röhre, vermittelst welcher das Wasser in die Höhe gebracht wird.

i) Theil der Röhre, welche das Wasser nach dem Bade leitet, das 1711 Fuss von der Quelle entfernt liegt.

K. K. Dieser Zwischenraum ist mit festgestampftem Lehm ausgefüllt worden.

L. L. Dessgleichen mit Kies.

m) Decke des Brunnens, welche die ihn belastenden Steine trägt.

o) Gneis, der den ganzen Grund des Brunnens bildet, von welchem man aber noch keine Kenntniss hat, ob er bloss lose ist oder mit den nahe gelegenen Bergen zusammenhängt.

p) Beweglicher Kies.

q) Fester Kies.

r) Beweglicher Kies, der jedoch mit grossen Blöken vermengt ist.

Fig. 7. Ansicht der über der warmen Quelle erbauten Hütte, worin sich gegenwärtig zwei Handpumpen zur Schöpfung und Leitung des warmen und kalten Wassers befinden, nebst einer Ansicht der nächsten Umgebung.

Lausanne, den 5. August 1833.

IV.

Ueber die Zersetzung der Felsarten, über die Doppelzerlegungen bei den langsamen Wirkungen,

von

BECQUEREL.

(*L'Institut* No. 48. d. 12. April 1834. S. 119.)

Das Princip der Doppelzerlegungen ist längst bekannt in der Chemie, aber man hat noch nicht versucht, sich dessen zur Erklärung der Veränderungen zu bedienen, welche gewisse Felsarten durch die Wirkung hindurchfliessender, alkalische, metallische oder erdige Salze enthaltender Mineralwasser erleiden. In der Absicht, diese Frage aufzuklären, hat Herr Becquerel sich Untersuchungen über die allmäligen Umbildungen, welche in gewissen Zusammensetzungen vermittelst der Doppelzerlegungen bewirkt werden können, unterzogen, um dahin zu gelangen, ähnliche Zusammensetzungen bilden zu können, wie man in der Natur findet.

In dieser Denkschrift handelt der Verfasser von der Bildung der basischen Salze, von der Wirkung der zwiefachkohlensauren Alkalien und einiger Salz-Lösungen auf die basischen Salze und von der Wirkung des doppeltkohlensauren Kalks auf den Gips.

1) Taucht man in concentrirte oder auch nicht concentrirte Auflösungen von *salpetersaurem Kupfer* ein Stück porösen *Kalksteins*, so wirkt das Metallsalz allmälig auf diesen letztern ein, tritt ihm einen Theil seiner Säure ab, und treibt die Kohlensäure aus, wodurch salpetersaurer Kalk entsteht, der sich auflöst und unlösliches basisch salpetersaures Kupfer, welches auf den Kalkstein in kleinen Krystallen sich absetzt; die Wirkung setzt sich durch die kleinen Zwischenräume hindurch nach Innen fort, und nach Verlauf eines Monats hat die Schicht dieser kleinen Krystalle ungefähr 1 Millim. Dicke erreicht. Substituirt man dem salpetersauren Kupfer das *schwefelsaure*, so erhält man ebenfalls ein krystallisirtes unlösliches basisch-schwefelsaures Salz; dessgleichen liefert das *Chlorür* ein krystallisirtes basisches Salz, demjenigen analog, welches in den Gruben von Peru gefunden wird.

Beinah in allen Kupferminen, wo Kupferkiese sich in zersetztem Zustande vorfinden, enthalten die Wasser *schwefelsaures Kupfer*. Wenn diese Wasser in ihrem Laufe durch die Felsenspalten auf kohlensauren Kalk treffen, so wird das Sulphat zerlegt werden, ein unlösliches basisches Salz wird daraus hervorgehen, welches krystallisirt, und schwefelsaurer Kalk, der von den Wassern mit fortgerissen, sich entfernt, um ausserhalb zu krystallisiren.

Da diese beiden Producte nun in den Kupferminen täglich sich bilden, so ist es naturgemäss zu glauben, dass dieselben Wirkungen auch von denselben Ursachen bedingt werden.

2) Lässt man ein Stück *Kalkstein*, dessen Oberfläche mit Krystallen von *basisch-salpetersaurem Kupferoxyd* überzogen ist, in eine mit ihrem einfachen oder doppelten Gewicht Wassers verdünnte Auflösung von *doppeltkohlensaurem Kali* liegen, so nehmen diese Krystalle bald eine dunklere Farbe an und wandeln sich allmälig in ein Doppelsalz von kohlensaurem Kupferoxyd und von kohlensaurem Kali um, welches in Nadeln krystallisirt. Bei dieser langsamen Reaction des basisch salpeter-

sauren Kupferoxyds auf das doppeltkohlensaure Salz musste ihm dieses daher einen Theil seiner Säure abtreten, um sich in einfachkohlensaures Salz zu verwandeln, welches sich mit dem neugebildeten kohlensauren Kupferoxyde verbindet. Was die Salpetersäure anlangt, welche, in Folge ihrer Verbindung mit dem Kupferoxyde, nicht einwirken kann auf das kohlensaure Alkali: so geht diese unmittelbar auf den kohlensauren Kalk über, der mit dem basischen Kupfernitrat in Berührung steht, dasselbe zersetzt und salpetersauren Kalk bildet, der gleichzeitig mit der Kohlensäure ausgestossen wird; sobald das Kalknitrat nun mit dem alkalischen Bicarbonat in Berührung kommt, so tritt wieder eine neue Zerlegung ein, aus welcher kohlensaurer Kalk resultirt, der in sehr kleinen Rhomboëdern, denen der primitiven Form ähnlich, krystallisirt.

Wenn man nach Herausnahme des Experimentstücks aus der Lösung des Bicarbonats und nach Abwaschung desselben, dieses in eine Auflösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* eintaucht, so geben sich ganz allmählig neue Reactionen kund. Einerseits tritt Bildung eines Doppel-Sulphats von Kali und Kupferoxyd ein, welches in Nadeln krystallisirt; andrerseits setzt sich das grüne kohlensaure Kupfer, welches aus der Zerlegung des Doppel-Carbonats hervorgeht, in grünen nadelförmigen Krystallen ab. Es ist jedoch nöthig, den Versuch von Zeit zu Zeit zu unterbrechen, damit das kohlensaure Kupfer in der Folge nicht auch zersetzt werde.

Unterwirft man, anstatt des basisch salpetersauren Kupferoxydes, das *basisch schwefelsaure* derselben Art zu experimentiren, erhält man ähnliche Resultate; die erste Umbildung erzeugt ein kohlensaures Doppelsalz von Kupferoxyd und Kali, welches man nachher mit dem schwefelsauren Kupferoxyde behandelt. Bei diesen successiven Umbildungen besteht die ganze Kunst darin, Lösungen auszuwählen, welche sehr langsam auf die unlöslichen Doppelverbindungen reagiren, um das eine der beiden Elemente zu entfernen und das andere zurückzulassen, dessen Theile sich regelmässig gruppiren.

Wenn man, anstatt der Auflösung des doppeltkohlensauren Alkalis, eine solche von *einfach kohlensaurem* anwendet, so erhält man das kohlensaure Doppelsalz von Kupferoxyd und

Kali ebenfalls, aber anstatt in Nadeln sich abzusetzen, bildet es niedliche kleine Krystalle in Form gerader hexaëdrischer Prismen.

3) Wenn man *basisch salpetersaures Kupferoxyd* in eine gesättigte Auflösung von *phosphorsaurem Ammoniak* bringt, so zersetzt sich das basische Salz nach und nach, und es bildet sich hier und daauf der Oberfläche eine Menge klarer Krystalle, welche gestrahlte Dollen bilden, während die grüne Farbe des basischen Salzes einen bläulichen Schein annimmt. Die hellen Krystalle bestehen aus reinem *phosphorsauren Kalk* und der grüne Theil ist ein *phosphorsaures Kupfer*. Dieser phosphorsaure Kalk phosphorescirt nicht in der Hitze; er ist unschmelzbar vor dem Löthrohr, wird aber undurchsichtig, indem er sein Krystallwasser verliert; er ist unlöslich in Wasser, selbst bei anhaltendem Sieden, löst sich aber leicht darin auf, wenn dieses durch die schwächste Säure leicht angesäuert wird. Dieses Phosphat ist wahrscheinlich der neutrale phosphorsaure Kalk, denn er besitzt fast ganz dessen Eigenschaften. Bemerkenswerth ist, dass es genau dasselbe Phosphat ist, welches sich in mehrern Mineralwassern aufgelöst findet. Bei dem *arsensauren Ammoniak* ist die Wirkungsweise die nämliche, aber die Ergebnisse sind verschieden, weil dieses Salz eine unlösliche Doppelverbindung bildet mit dem arseniksaurem Kalke, der aus der Einwirkung des salpetersauren Kalks auf das arsensaure Ammoniak hervorgeht. Dieses arsensaure Doppelsalz besteht aus niedlichen, klaren Kryställchen von mehreren Millimetern Länge, in Form schiefer Prismen mit dreiseitiger Grundfläche. Man erhält auch auf directem Wege ein Doppelarseniat, wenn man eine Lösung von arsensaurem Ammoniak langsam auf arsensauren Kalk wirken lässt. Das *oxalsaure* und das *tungsteinsaure Ammoniak* verhalten sich wie die vorigen Salze und liefern analoge Producte. Wenn man ein *basisch salpetersaures Blei*, welches mit salpetersaurem Blei und kohlensaurem Kalke dargestellt worden, ungefähr einen Monat lang in eine Lösung von *chromsaurem Kali*, die mit dem gleichen oder dem doppelten Gewichte Wassers verdünnt, verweilen lässt, so nimmt die Oberfläche an einigen Stellen eine röthliche Färbung an und es bilden sich allmälig kleine, sehr nette Krystalle von rothem *chromsauren Bleioxyd* in rhomboidalen Prismen mit zweiflächigen Spitzen, ganz denen ähnlich, die zu

Berezoff in Siberien gefunden worden; sie enthalten keine Spur von Kali.

4) Um die Art der Wirkung zu bestimmen, welche die Mineralwasser auf die Felsen ausüben, muss man nach und nach studiren, wie die Lösungen jedes einzelnen der darin enthaltenen Salze darauf reagiren, zuerst auf die einfachsten, und späterhin auf die zusammengesetzeren.

Senkt man ein Stück krystallisirten schwefelsauren Kalks in eine gesättigte oder verdünnte Lösung eines doppeltkohlensauren Alkali's, so tritt Kohlensäure-Entwicklung ein; der Selenit wird nach und nach weiss und überzieht sich mit sehr kleinen Krystallen von kohlensaurem Kalke; sodann krystallisirt der schwefelsaure an den Wänden des Glases. Wenn man die Reaction mit einfach kohlensauren Salzen einleitet, so bilden sich die nämlichen Producte, nur bleibt die Kohlensäure-Entwickelung aus.

Von dieser Beschaffenheit sind die allgemeinen Ergebnisse des Studiums, welches Herr Becquerel aus den langsam wirkenden Doppelzerlegungen gemacht hat, nicht allein, um succesive Umbildungen zu bewirken, sondern auch, um solche Producte, wie den krystallisirten kohlensauren Kalk, der sich in so reichlicher Menge in der Erde findet, entstehen zu lassen. Die Anwendungen, welche man davon auf die Geologie machen kann, sind sehr zahlreich. Denn wenn wir auch nicht Zeugen sein können der verschiedenen chemischen Reactionen, welche im Innern der Erdrinde vor sich gehen, wenn nur der Beweis geführt wird, dass gewisse Umstände, durch deren Hülfe man bestimmte Reactionen im Laboratorio hervorrufen kann, in der Natur sich darbieten: so wird dadurch die Vermuthung, wo nicht die Thatsache, sehr wahrscheinlich gemacht, dass hier gleichfalls auch ähnliche Erscheinungen vor sich gehen müssen.

In einer andern Abhandlung wird Herr Becquerel fortfahren die Vortheile zu entwickeln, die man aus diesen succesiven Umbildungen für Chemie und Geologie ziehen kann. (Gelesen in der *Pariser Akademie* am 7ten April 1834.)

Farben und Färberei.

I.

Ueber die Zusammensetzung des Schweinfurther Grüns,

von

EUGÈNE EHRMANN.

(Bulletin de la Société industrielle de Mulhausen Nro. 31. S. 68—80.)

Diese schöne, grüne, durch Glanz und Reinheit ihres Tones merkwürdige Farbe wurde 1814 von den Herren Russ und Sattler zu Schweinfurth entdeckt, welche mehrere Jahre lang allein das Geheimniss ihrer Fabrication besassen. Heutzutage ist es eine der am meisten im Handel verbreiteten Farben, und in vielen Fabriken bereitet man sie im Grossen.

Herr Liebig war der erste, welcher sich mit Untersuchung dieser Verbindung beschäftigte, und im April 1822 (in Buchner's Repertorium) publicirte er ein Verfahren zu ihrer Bereitung, welches nur wenig von dem abweicht, was man noch gegenwärtig in den Fabriken anwendet. Auch Herr Braconnot stellte seinerseits Versuche über dieselbe Farbe an, und gelangte dahin, es auf einem andern Wege zu bereiten, den man in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXI. S. 53 beschrieben findet. Ein Auszug von Liebig's Arbeit erschien erst ein Jahr später in denselben Annalen (T. XXIII. S. 412.). Nichtsdestoweniger ist in diesen beiden Abhandlungen fast von nichts Andrem die Rede, als von der Bereitung des Schweinfurther Grüns. Dessen wahre Natur, als chemische Verbindung, scheint bis jetzt noch nicht Gegenstand irgend einer ge-

nauen Prüfung gewesen zu sein. Diese Arbeit ist das Ziel des nachfolgenden Aufsatzes.

Die Bereitung der Farbe ist sehr einfach, aber ihre Bildung ist von Umständen begleitet, welche nicht umhin können, einiges Interesse zu erregen.

Wenn man essigsaures Kupferoxyd und arsenige Säure, zu gleichen Theilen, in concentrirten Lösungen mit einander vermischt, so entsteht auf der Stelle ein voluminöser Niederschlag von olivengrüner Farbe; zugleich nimmt die Flüssigkeit, in Folge der freigewordenen Essigsäure, eine stark saure Reaction an. In diesem Zustande scheint der Niederschlag nur eine Verbindung von arseniger Säure mit Kupferoxyd zu sein; wenigstens verbreitet er, nach gehörigem Auswaschen auf dem Filter, keinen Essigsäure-Geruch bei Behandlung mit Schwefelsäure. An der Luft trocknet er ohne Veränderung der Farbe; eben so wenig erleidet sie bei dessen Erhitzen in reinem Wasser eine Veränderung. Bringt man ihn aber in der Flüssigkeit selbst, woraus er niedergefallen ist, zum Sieden, so sieht man bald Veränderung der Farbe und des Aggregationszustandes eintreten, und einen neuen Körper sich absetzen, in Form eines schweren, körnigen Pulvers von prächtiger grüner Farbe. Wenn man die Wechselwirkung durch fortgesetztes Sieden begünstigt, so bildet sich die Farbe gewöhnlich nach Verlauf von 5 bis 6 Minuten; mischt man hingegen lediglich die heissen Lösungen der arsenigen Säure und des essigsauren Kupfers mit einander und überlässt man das Gemenge dann sich selbst, so geht die Wirkung langsamer von Statten und ist erst nach Verlauf von mehreren Stunden beendigt. Der Niederschlag, welcher anfangs sehr leicht und flockig war, fällt allmälig zusammen; bald sieht man grüne Flecke darin entstehen, die progressiv wachsen, bis die ganze Masse in einen krystallinischen Niederschlag verwandelt ist. In diesem Fall übertrifft die Farbe die durch Aufkochen erhaltene um vieles an Glanz.

Durch Hinzufügung von kaltem Wasser unmittelbar nach der Präcipitation, gelingt es, die Bildung der Farbe noch mehr zu verlangsamen, und dann wird sie noch viel intensiver und glänzender. Zu dem Ende rührt man das Gemenge in ungefähr sein gleiches Gewicht Wasser und überlässt es sich selbst in einem Ballon, den man bis zur Spitze des Halses damit an-

füllt, um dadurch die Bildung eines Häutchens auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu verhindern, welches, zu Boden fallend, die Krystallisation einleiten würde. Nach diesem Verfahren geht die Reaction erst nach 2 bis 3 Tagen zu Ende.

Der Unterschied der Farbentinten, welche man bei dieser Verbindung, der Bereitungsart gemäss, beobachtet, hängt einzig und allein von der Grösse der Krystalle ab; auf dem Reibsteine zu demselben Grade der Feinheit reducirt, erhält man sie jederzeit von derselben Nüance.

Die Form der Krystalle ist schwer zu bestimmen; wahrscheinlich sind es Polyëder mit vielen Flächen, weil sie unter dem Mikroskope sphärisch erscheinen.

Obwohl das *Schweinfurther Grün* eine wenig stabile Verbindung ist, so widersteht es doch der Wirkung der Luft und des Lichtes sehr gut. Es ist völlig unauflöslich; nach vierstündigem Sieden mit destillirtem Wasser hatte sich nichts darin aufgelöst, aber es nahm zuletzt eine dunklere und schwachbräunliche Färbung an, ohne Zweifel durch Verlust einer Spur von Essigsäure. Es wird von dem grössten Theile der chemischen Agentien zersetzt. Schwefel-, Salpeter-, und Salzsäure bemächtigen sich zunächst des Kupferoxyds und legen die arsenige Säure blos; allmälig löst diese sich ebenfalls auf und zu gleicher Zeit entwickelt sich Essigsäure. Die Alkalien fällen aus dieser Lösung nur ein schlechtes *Scheel'sches* Grün. Die Essigsäure selbst ist fähig das *Schweinfurther Grün* zu zersetzen, obschon es in einer Flüssigkeit entstanden ist, die viel Essigsäure enthält. Man hatte Grund zu der Hoffnung, das *Schweinfurther Grün* in zur Bestimmung seiner Form hinlänglich grossen und regelmässigen Krystallen durch Auflösung in Essigsäure und freiwillige Verdunstung derselben zu erhalten; das Resultat dieses Versuches bestand aber nur in einem weissen Bodensatze von arseniger Säure und in Krystallen von essigsaurem Kupfer.

Die Alkalien zersetzen das *Schweinfurther Grün* mit noch grösserer Leichtigkeit als die Säuren. Die Wirkung des Kalis und Natrons ist vorzugsweise merkwürdig. Die Alkalien isoliren das Kupferoxyd und fällen es anfangs als *blaues Hydrat*, welches ungesäumt in *Schwarz* übergeht. Die arsenige Säure wirkt dann auf dieses Oxyd und entzieht ihm einen Theil sei-

nes Sauerstoffs. Die Masse wandelt gleichzeitig die Farbe, wird *olivengrün*, dann *gelb*, nachher *bräunlich* und zuletzt sehr lebhaft *orangeroth*. Dieses ist reines Kupferoxydul; gleichzeitig bildet sich Arseniksäure auf Kosten des Sauerstoffs vom Oxyde. Kalk und Baryt wirken ähnlich. Vom Ammoniak wird es vollständig gelöst; diese Lösung besitzt eine intensive blaue Farbe, was beweist, dass in diesem Falle sich keine Arseniksäure gebildet habe.*)

Nachdem die Ueberzeugung einmal gewonnen war, dass das *Schweinfurther Grün* eine Verbindung sei von Kupferoxyd mit arseniger und mit Essigsäure, wurde folgende Analyse damit angestellt. Der Anfang wurde mit gänzlicher Entziehung der anhangenden Feuchtigkeit gemacht; indem es eine Zeit lang in einer kleinen Schale auf ein von 120° bis auf 140° erhitztes Sandbad gestellt wurde. Als sein Gewicht bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen keine Veränderung erlitt, wurde ein Theil davon in einem kleinen Kolben mit verdünnter Kalilösung zum Sieden gebracht. Die Zersetzung trat ein und bot alle vorhin erwähnten Farbenveränderungen dar. Das Kupferoxydul gab, auf einem Filter gut ausgewaschen und zum Rothglühen erhitzt, das Gewicht des *Oxydes* an.

Schwieriger ist die Bestimmung der *arsenigen* Säure. Als einfachstes Mittel erscheint Zerlegung der mit überschüssiger Salzsäure versetzten alkalischen Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis aller Arsenik als Sulphuret gefällt ist. Dieses Verfahren gewährt indess keine scharfe Genauigkeit; in der That muss der Niederschlag, da der auf Kosten des Kupferoxydes gebildeten Arseniksäure stets noch arsenige Säure beigemengt ist, aus einem Gemenge von Sulphid und Sulphuret bestehen, deren Verhältniss zwar wohl nach der bekannten Sauerstoffmenge, welche vom Kupferoxyd an die arsenige Säure abgetreten worden, berechnet werden könnte; bekanntlich geht aber die Zerlegung der arseniksauren Salze durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam von Statten. Die

*) Um so viel möglich die Wirkung der Luft auszuschliessen, wurde das *Schweinfurther Grün* in eine ganz mit Ammoniak angefüllte kleine Röhre gebracht, die man unmittelbar nachher zupfropfte. Derselbe Versuch, mit Kupferoxydul angestellt, erzeugte nur eine lichte Färbung.

Arbeit kann an 6 bis 8 Stunden dauern, selbst wenn nur 1½ bis 2 Gramme der Substanz behandelt werden, und während dieser Zeit ist nicht zu verhindern, dass nicht ein Theil des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit sich auflöse, in Berührung mit der Luft sich zersetze und Schwefel fallen lasse, der sonach dem Schwefelarsenik sich beimengt; dieser müsste folglich nach dem Wägen erst noch analysirt werden.

Bessere Resultate gewährte die Zersetzung des *Schweinfurther Grüns* durch trockenes Salzsäuregas. Die Substanz wurde in eine Glaskugel gebracht, welche in der Mitte einer Röhre ausgeblasen war, deren eines Ende mit dem Gasentwicklungs-Gefässe verbunden wurde, während das andere rechtwinkelig gebogen, in Wasser eintauchte, welches in einem kleinen Kolben vorgeschlagen war. Die Zersetzung wurde anfangs kalt bewerkstelligt; es bildete sich Kupferchlorid von gelblich brauner Farbe und Arsenikchlorid, welches, in Form eines klaren Oeles, die Röhre entlang in den Ballon herabfloss. Im Momente seiner Berührung mit dem Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und in arsenige Säure, welche in kleinen weissen körnigen Krystallen sich niederschlägt. Gegen das Ende der Operation erhitzt man die Kugel mit einer Weingeistlampe, um den Rest des Arsenikchlorürs zu verjagen; die Hitze muss aber sehr gemässigt werden, weil sonst ein Theil des Kupferchlorides sich verflüchtigen oder wenigstens in Chlorür sich umwandeln könnte. Dabei würde zugleich Chlorentwickelung stattfinden, und man würde Gefahr laufen, etwas Arseniksäure in dem Ballon zu erhalten. Ist die Arbeit gut zu Ende geführt, so löst man die arsenige Säure auf und fällt sie vermittelst Schwefelwasserstoffgases aus.

Es blieb nun blos noch die *Essigsäure* zu bestimmen übrig. Durch Subtraction konnte man sie nicht wohl ermitteln, weil das Grün Wasser enthalten konnte, und alle directe Wege, welche versucht wurden, führten zu sehr zweifelhaften Resultaten.

Das einzige Verfahren, welches leidlich gelang, ist folgendes: Man löst das Grün in der möglichst kleinsten Quantität schwacher Schwefelsäure auf, mit der Vorsicht, die Operation hinreichend langsam zu bewerkstelligen, damit das Gemenge sich nicht erhitzen könne, weil ausserdem die freigewordene

Essigsäure zum Theil sich verflüchtigen könnte. Man verdünnt die in einem Kolben befindliche Auflösung hierauf und scheidet die Metalle vermittelst eines Stroms von Schwefelwasserstoffgas aus. Wenn nichts gefällt mehr wird, sättigt man die Flüssigkeit mit recht reinem, frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensauren Baryt, erhitzt leicht und filtrirt. Die durchgehende Flüssigkeit ist essigsaurer Baryt, während der wohlausgewaschene Niederschlag lediglich die Kupfer- und Arseniksulphurete, schwefelsauren und kohlensauren Baryt enthält. Es genügt nunmehr, den essigsauren Baryt durch Schwefelsäure zu zersetzen und die Essigsäure aus dem gefundenen Gewichte des schwefelsauren Baryts zu ermitteln.

Ein einziger nach dieser Methode angestellter Versuch lieferte ein ganz genaues Resultat; drei andere Operationen, wobei ein zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure zur Auflösung des Grüns angewandt worden war, schlugen ganz fehl, indem sich ein viel zu grosses Verhältniss der Essigsäure daraus ergab. Wo soll man die Ursache dieses Irrthums suchen? Sollte sich vielleicht ein mehrfach zusammengesetztes, in einer neutralen Flüssigkeit lösliches Barytsalz dabei gebildet haben, welches dem essigsauren Salze beigemengt war? Diess ist eine Frage, die ich noch nicht zu lösen versucht habe.

Da man sich nicht gut auf das durch vorerwähntes Mittel erhaltene Resultat verlassen konnte, so wurde ein neuer Versuch gemacht, welcher vollständig zum Ziele führte. Die vegetabilische Säure des *Schweinfurther Grüns* wurde nämlich mit Kupferoxyd verbrannt. Die Operation wurde ganz wie eine organische Analyse nach der Methode des Herrn Professor Liebig (vgl. *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLVII. S. 147) geleitet. Das Wasser wurde durch, in einer kleinen Glasröhre enthaltenes, Chlorcalcium absorbirt, und die Kohlensäure durch eine Lösung von kaustischem Kali, welche vor und nach dem Versuche gewogen wurde. Nach der Verbrennung erschien beinahe das ganze Kupferoxyd reducirt. Es hatte sich zum Theile mit dem Arsenik vereinigt und bildete damit eine äusserlich erhärtete Masse, dessen Farbe von Rosenroth in Gelb changirte und an einigen Stellen grüne, blaue und purpurfarbige Reflexe von grösster Schönheit darbot. Die obere Wand der Röhre war mit einer krystallinischen Rinde einer Legirung von

Kupfer und Arsenik überzogen, welche weissliche Farbe und metallischen Glanz besass.

Schluss.

Die verschiedenen Operationen, deren Einzelheiten so eben vorgelegt worden sind, lieferten folgende Zahlenergebnisse, die nach den Atomtafeln von Berzelius berechnet und auf 100 Th. der grünen Farbe reducirt worden sind.

Vier Analysen, deren Resultate nur in den letzten Ziffern von einander abwichen, lieferten als Mittelzahl 31,666 *Kupferoxyd.*

Für die *arsenige Säure* hat sich als Mittel der zwei am besten gelungenen Versuche ergeben 58,699.

Was die *Essigsäure* anlangt, so kann nur eine einzige der mittelst Reagentien ausgeführten Analysen vielleicht als genau betrachtet werden; sie gab 10,260. — Zwei Analysen gaben 10,368 und 10,255. Das Mittel aus diesen drei Ergebnissen ist 10,294.

Nach diesen Daten würde das *Schweinfurther Grün* also bestehen aus

Kupferoxyd . .	31,666
Arsenige Säure . .	58,699
Essigsäure . . .	10,294
	100,659 *)

Die in diesen Substanzen enthaltenen Sauerstoffmengen sind 6,392; 14,211; 4,801. Reducirt man diese Zahlen in der Weise, dass man die kleinste gleich 1 setzt, und vergleicht man die Resultate, um das Verhältniss zwischen denselben aufzufinden: so wird man sehen, dass, nach Multiplication mit 3, die Producte 3,993; 8,880 und 3,000 sehr nahe im Verhältnisse der einfachen Zahlen 4, 9, 3 stehen.

	Sauerstoff	Dividirt durch 4,801			
$\dot{C}u$ 31,666 . . .	6,392 . . .	1,331	× 3	=	3,993 .. 4
$\ddot{A}s_2$ 58,699 . . .	14,211 . . .	2,960	× 3	=	8,880 .. 9
$\dot{A}$ 10,294 . . .	4,801 . . .	1,000	× 3	=	3,000 .. 3

*) Das Uebergewicht rührt augenscheinlich davon her, dass die Austrocknung des Grüns gewöhnlich bis zu dem Puncte getrieben wurde, wo es anfängt gelblich zu werden, was bereits ein Beginnen der Zersetzung und ohne Zweifel zugleich einen Essigsäureverlust andeutet.

Diess entspricht

4 At. Kupferoxyd (Ċu)
3 - arseniger Säure ($\ddot{A}s_2$)
1 - Essigsäure (H^6 C^4 O^3 oder $\bar{A}$)

und führt zu folgender Formel:

$$\bar{A}\ \dot{C}u + 3\ \ddot{A}s_2\ \dot{C}u.$$

Berechnet man das Atomgewicht des *Schweinfurther Grüns* nach dieser Formel, so findet man:

$4 \times \dot{C}u = 19{,}8276$
$3 \times \ddot{A}s^3 = 37{,}2024$
$\bar{A} = 6{,}4319$
Atomgewicht $= \overline{63{,}4619.}$

Und die theoretische Zusammensetzung wird in 100 Theilen:

Kupferoxyd . . .	31,243
Arsenige Säure . .	58,620
Essigsäure . . .	10,135
	100,000

Man sieht, dass dieses Resultat genau genug mit dem der Analyse zusammenstimmt, um keinen Zweifel übrig zu lassen, dass die Formel wirklich die Zusammensetzung des *Schweinfurther Grüns* repräsentire; dieses ist demnach ein wahres Doppelsalz, bestehend aus 1 At. essigsaurem und 3 At. arsenigsaurem Kupferoxyd.

Anmerkung. Der nachfolgende im Namen des chemischen Ausschusses von Herrn Camille Köchlin in der Sitzung am 31sten Jul. 1833 über diese Abhandlung abgestattete sehr günstige Bericht bestätigt alle darin enthaltenen Angaben. (Vgl. a. a. O. S. 80—83.)

II.

Ueber die Wirkung des kohlensauren Kalks auf die Krapp-Cultur und Färberei, und zwei auf diese letztere bezügliche Preisfragen.

In der Sitzung der Strassburger Societät am 3ten Decbr. 1833 machte Herr Persoz folgende Mittheilungen in dieser Beziehung (vgl. *L'Institut* Nr. 46. d. 29sten März 1834. S. 106):

„Seit langer Zeit zog man den Krapp von Avignon dem

des Elsass vor, ohne zu wissen, welchem Umstande diese Vorzüglichkeit zuzuschreiben sei; der Elsasser Krapp lieferte eben so schöne Farben als der von Avignon, aber diese Farben standen nicht, so dass die Mühlhauser Fabrikanten genöthigt waren, auf den in ihrem Vaterlande gebauten Krapp zu verzichten. Schon vor 30 Jahren hatte Hausmann beobachtet, dass man vortreffliche Resultate mit dem Elsasser Krapp erhielt, wenn man eine gewisse Quantität von Kreide hinzufügte. Neuerdings fanden die Herren D. Köchlin und Schlumberger, dass der Unterschied in der Qualität der Färbungen lediglich davon herrührte, dass man dem angewandten Krapp nicht Kreide zusetzte."

„Herr Persoz unternahm Versuche über diese interessante Materie. In der Schweiz, wo die Wasser kalkhaltig, bediente er sich eines Krapp-Extracts, welcher vortheilhafte Resultate gab. Zu Mühlhausen färbte er mit reinem Wasser und mit Wasser, welches mit kohlensaurem Kalk geschwängert war: beide Producte waren gleich schön, aber die mit dem reinen Wasser erhaltenen hielten die Farbe nicht. Natürlich musste man glauben, der Avignoner Krapp enthalte bereits kohlensauren Kalk, weil er dessen nicht bedurfte, und wirklich hat Herr Persoz Spuren von kohlensaurem Kalke darin gefunden, während der Elsasser keine Spur davon enthält. Die Wurzeln von beiden Sorten des Krapps gestatteten dieselben Wahrnehmungen, und in der That ist der Boden von Avignon kalkhaltig, während der Elsasser in der Gegend, wo der Krapp gebaut wird, kieselig ist. Herr D. Köchlin hat versucht, in seinem Garten, dessen Boden kalkhaltig ist, Krapp zu bauen; es hat indessen keine Assimilation statt gefunden; die gewonnenen Wurzeln enthielten keinen kohlensauren Kalk. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass der Elsasser Krapp jederzeit mit dem Avignoner wird rivalisiren können, wenn man nur Kreide in dem Verhältnisse von 1 auf 15 hinzusetzt."

Die Untersuchungen des Herrn Heinr. Schlumberger finden sich, nebst dem darüber von Herrn Leonh. Schwartz abgestatteten Bericht in Nr. 30 des *Bullet. de la société industrielle de Mulhausen* S. 99—146 und S. 147—152 abgedruckt. Wir behaltenuns vor über diese, auch in rein wissenschaftlicher Beziehung, sehr interessante Arbeit in einem spätern

Hefte ausführlicher zu berichten, und begnügen uns vor der Hand nur damit, folgende, die Krappfärberei betreffende, Preisfragen der so eben genannten, sehr achtbaren Gesellschaft mitzutheilen.

Preis-Programme der Société industrielle de Mulhausen.

Erster Preis.

Preis von 16,000 Franken für Auffindung eines Mittels, um allen Farbestoff des Krapps oder mindestens ein Drittel mehr, als man bis jetzt, durch die gewöhnlichen Färbeproceduren, erhalten hat, durch eine einzige Färbung auf gebeiztes baumwollenes Zeug zu befestigen.

Alle durch die neuen Verfahrungsweisen erhaltenen Farben mit Thonerde und Eisenoxydbasen müssen dieselbe Intensität, dieselbe Lebhaftigkeit und Solidität besitzen, welche die gegenwärtig gebräuchlichen Methoden der Krappfärberei gewähren, und müssen die Passage durch Chloralkalien, Seifen, Säuren, Alkalien und der Sonne Aussetzen vertragen.

Die nicht mit Beitze bedruckten, weissen Grund bildenden Stellen und diejenigen, welche in zu färbenden Gründen weiss bleiben sollen, müssen sich wenigstens eben so gut, wie bei unseren gewöhnlichen Proceduren conserviren, und dürfen der vollständigen Bleichung dieser Parthien keine Schwierigkeit entgegenstellen.

Die Mittel zum Beleben (avivage) der Krappfarben müssen die nämlichen, wie die bisher angewandten, oder wenigstens nicht kostspieliger, noch mit Schwierigkeiten verknüpft sein.

Dieselben Vortheile müssen diese neuen Färbeproceduren für die Türkischroth-Färberei auf geölte Zeuge und für die gemischten Gründe, durch Röthung der Quercitron- und der Waid-Farben gewähren.

Der Vortheil darf keinesfalls auf Kosten der zur Färbung verwandten Zeit, noch Feuerung erkauft werden, und muss auf die Krappe von Avignon eben so gut anwendbar sein, als auf die Elsasser.

Die Unkosten für die Verwendung von 50 Kilogr. Krapp

dürfen bei den neuen Methoden diejenigen, welche dasselbe Gewicht Krapp bisher, nach den gewöhnlichen Proceduren, verursacht hat, nicht um mehr als 4 Fr. übersteigen.

Zweiter Preis.

Preis von 16,000 Franken für Auffindung eines Applications-Roth von Krapp, welches keinen andern Färbestoff enthält, als Krapp, dieselbe Intensität, dieselbe Lebhaftigkeit und Solidität besitzt, wie die schönsten rothen oder rosenfarbenen Krapptinten, durch die Walze, wie auf der Tafel, in weisses Baumwollenzeug, ohne vorgängige Zubereitung sich eindrucken lässt und, nach dem Drucken, keiner anderen Operation weiter bedarf, als Wasserwäsche oder Dampfbad. Es muss der Einwirkung der Sonne, der Chloralkalien, Seifen, Säuren und Alkalien ganz eben so gut widerstehen, als das in Krapp gefärbte Roth. Diese Farbe muss fähig sein, alle Schattirungsgrade von Dunkelroth bis zum hellen Rosa zu liefern.

Der Preis des Pot's (2 litres) von dieser Farbe darf 10 Fr. nicht übersteigen.

Seitdem wir wissen, dass der Krapp, welcher bereits zur Färbung gedient hat, noch eine grosse Menge rothfärbenden Stoffs enthält, der sich durch heisses Wasser, oder durch unsere gewöhnlichen Hülfsmittel der Färberei nicht ausziehen lässt, so ist unser Augenmerk hauptsächlich auf ein Mittel gerichtet, diesen verloren gehenden Farbestoff zu nützen. Verdünnte Schwefelsäure verleiht ihm die Eigenschaft wiederum, gleich frischem Krappe, zu färben, mit dem Unterschied aber, dass die Farbe keine Solidität besitzt. Die Vergänglichkeit dieser Farbe rührt keinesweges von einer Zersetzung des Farbestoffes her, da es durch mehrere Mittel gelang, ihm Dauer zu verschaffen; aber diese Mittel sind theils zu kostspielig oder zu langwierig, oder endlich am häufigsten wandelbar in ihren Resultaten, vor Allem bei Arbeiten im Grossen. Man kann aus diesem Krappe, der bereits zum Färben gedient hat, durch nachherige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bis auf $^2/_5$ von dem ausziehen, was er bereits in der ersten Brühe hergegeben hat, ohne desshalb ganz an Farbestoff erschöpft zu sein. Rechnet man so alle Verluste zusammen, welche wir durch unsere bisher praktizirten Proceduren erleiden, so findet

man, dass wir, ohne Uebertreibung, mindestens die Hälfte mehr färbenden Stoff ausziehen sollten, als wir erhalten.

Dieser Färbestoff ist bereits von vielen Gelehrten untersucht worden; wir enthalten uns jedoch, ihre Versuche zu resumiren und verweisen diejenigen, welche sich mit der Lösung dieser Fragen beschäftigen wollen, an die *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhausen* Nr. 3, 17 u. 22, und an die Denkschrift der Herren Gautier de Claubry und Persoz in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLVIII. Septbr. 1831. S. 69.

Die Denkschriften und, wenn sie vorhanden sind, Zeichnungen, Beweisstücke und Proben müssen, in Begleitung eines versiegelten Zettels, der den Namen des Verfassers enthält, an den Präsidenten der Société industrielle de Mulhausen vor dem 16ten December 1834 postfrei eingesandt werden.

Wenn die zur Bewerbung eingesandten Denkschriften nur einen Theil der Bedingungen des Programms erfüllen, so behält sich die Societät die Ermächtigung vor, den Verfassern Medaillen von Gold, Silber oder Bronze zuzuerkennen, je nach den Vortheilen, welche diese Abhandlungen der Fabrication bunter Zeuge bringen.

Falls die Preise im Concurse von 1835 nicht gewonnen werden sollten, so würden sie einem andern und letzten Concurs überlassen bleiben, worüber im Mai 1836 zu entscheiden wäre.

Der Verfasser, welcher den Preis davon trägt, kann weder über seine Abhandlung noch über seine Erfindung mehr disponiren, und dieselben weder veröffentlichen noch verkaufen. (*Journ. de Chim. méd.* Jan. 1834. S. 55—58.)

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Versuche über das Knallpulver,*

vom

Dr. Moritz Meyer.

Das Knallpulver, eine Mengung von Salpeter, Schwefel und kohlensaurem Kali, war schon den ältesten Schriftstellern über Feuerwerkerei bekannt. Sie bezeichneten es mit dem Namen des *knillenden*, und gaben als Ursache der Explosion bei der Erwärmung an „die Widerwärtigkeit, welche die kalte Natur des Salpeters gegen die hitzige des Schwefels habe, wodurch beide Substanzen, sobald sie könnten, auseinanderführen.“ — Diese Mischung ist auch als ein nicht uninteressantes Präparat in die neueren Lehrbücher der Chemie übergegangen. Die Ursache der Explosion wird von ihnen verschieden angegeben; die eine Ansicht nimmt an: dass, wenn die genannten drei Substanzen mit einander bis zum Schmelzen des Schwefels erwärmt würden, sich erst Schwefelkalium bilde, welches dann plötzlich, durch Zerlegung der Salpetersäure, zu schwefelsaurem Kali oxydire, wobei das auf einmal frei werdende Stickstoffgas den Knall veranlasse. Eine andere Ansicht glaubt, die Hauptveranlassung der Detonation sei die geringe, immer im kohlensauren Kali enthaltene Feuchtigkeit, die sich bei höherer Temperatur zerlege, und mit Schwefel und dem kohlensauren Kali Schwefelwasserstoffgas und schwefelsaures Kali bilde; Schwefelwasserstoffgas menge sich mit Sauerstoff, der aus dem Salpeter frei wird, und der brennende Schwefel entzünde diess detonirende Gemenge. — Gegen beide Ansichten lässt sich Manches einwenden, beide stützen sich nicht auf Versuche, und da die ganze Erscheinung etwas Räthselhaftes hat, und sich dabei eine Gewalt der Explosion zeigt, die der der knallsauren Metalle nahe kommt, so schien eine nähere Ermittelung wünschenswerth.

Um die Vorgänge genauer beobachten zu können, schmelzte ich Salpeter, steigerte die Temperatur bis zur Zersetzung und warf nun die einzelnen, hier wirksamen Elemente auf die obere Fläche desselben. — Schwefel allein bildete rothe braune Tropfen, die auf der Fläche isolirt schwammen und langsam erst mit rothweissem, dann sehr weissem Lichte verbrannten. — Ungeglühtes kohlensaures Kali löste sich mit starker Gasentwicklung (Blasenwerfen) auf; war es aber kurz zuvor geglüht, ohne alle Gasentwicklung. — Schwefelkalium kam auf der Salpeterfläche zum Erglühen und verbrannte mit heftigem Umherfahren, es stiegen dabei im Salpeter viele kleine Gasbläschen, jedoch ohne Aufwallen, auf. — Mengte man Schwefel mit kohlensaurem Kali, und warf diess auf, so verbrannte der Schwefel schnell, blitzähnlich, mit weissem Lichte; es entstand dabei ein starkes Aufkochen in der Flüssigkeit. Der Lichtblick blieb gleich, es mochte feuchtes oder trocknes kohlensaures Kali angewendet werden, doch trat im ersten Falle zuweilen ein leichtes Spratzen ein, und das Aufwallen schien ein wenig stärker.

Schon aus diesem Vorversuch ergab es sich, dass weder die eigentliche Verbrennung des Schwefelkaliums, noch die Zerlegung anwesender Feuchtigkeit die Hauptbedingung der Explosion sei, sondern dass das Entweichen der Kohlensäure aus der Pottasche im Augenblicke, wo diese zu schwefelsaurem Kali wird, vereinigt mit dem Freiwerden des Stickstoffes, die Detonation veranlassen.

Von diesem Principe ausgehend, bestimmte ich nun die Zusammensetzung des Gemenges so, dass ich dem Salpeter eben so viel Schwefel zusetzte, als er in Schwefelsäure umzuwandeln vermag; von der entstehenden Schwefelsäuremenge zog ich so viel ab, als zur Sättigung des Kalis des Salpeters nöthig war; für die nun noch freie Schwefelsäure gab ich die hinreichende Menge kohlensaures Kali zu, um auch hier neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Es ergab sich so das Verhältniss von 3 Mischungsgewichten Salpeter zu 5 Schwefel und 2 kohlensaurem Kali, oder in hundert Theilen 58,2: 15,3: 26,5, statt des gewöhnlichen angegebenen Verhältnisses von 3: 1: 1, was 60: 20: 20 entspricht.

Ich legte eine kupferne Platte über eine argandsche Wein-

geistlampe. Schwefel mit Salpeter allein darauf gebracht, schmolz, brannte blau, zuletzt weiss. Bereits fertiges Schwefelkalium, mit Schwefel und Salpeter gemengt, gab ein rasches Ablitzen mit ziemlich hoher Flamme, aber mit bloss zischendem Geräusch; die Mengung von Salpeter, Schwefel und kohlensaurem Kali schmolz erst ohne Gasentwicklung (also ohne Entweichung von Kohlensäure) und detonirte mit kurzer Flamme in dem Augenblicke, wo das letzte Theilchen Schwefel geschmolzen war, und die Platte eine Temperatur von etwa 130° R. erreicht hatte. Während die Rückstände der ersten Gemenge fast ganz auf der Platte geblieben, zeigte sich auf der Platte, worauf das Knallpulver abgebrannt worden, nur ein brauner Fleck von Schwefelkupfer, ohne eine Spur von salzigem Rückstand. — Landgrebe hatte angegeben, dass ein Zusatz von Chlornatrium die Wirkung des Knallpulvers vermehre; ich versuchte daher zuvor ein Gemenge von Chlornatrium, Schwefel und Salpeter für sich auf der Platte, es brannte träger als Schwefel und Salpeter, allein ohne Detonation; setzte ich nun kohlensaures Kali hinzu, so trat bei geringen Mengen Chlornatrium die Explosion ein, aber nicht stärker als gewöhnlich; vermehrte ich aber die Zugabe von Chlornatrium, so verbrannte die Mengung ohne Explosion.

Die Wirkung des detonirenden Knallpulvers ist auffallend gross im Vergleich mit der des Schiesspulvers. Bei 100 Gran des ersteren erhielt ich Detonationen, von denen die Fenster erbebten, und eine starke Kupferplatte, auf der die Mengung lag, wurde eingebogen; eine gleiche Menge Pulver, frei aufgeschüttet, blitzte ab ohne Detonation und ohne die mindeste Veränderung einer viel dünnern Platte. Auf dieser letztern war der braune Fleck nicht viel grösser, als die Basis des Pulverhäufchens gewesen; beim Knallpulver gingen ringsum mehrere Zoll lange, ganz grade fortlaufende Strahlen aus; der Knall war ganz so scharf, als der des Knallquecksilbers, das auf seine Unterlage ganz eben so, nur noch stärker wirkt, wie das Knallpulver. Wenn 100 Gran Knallpulver auf der Platte detonirten, verlöschte jedesmal zugleich die darunter brennende Berzelius'sche Weingeistlampe, während beim Detoniren von eben so viel Schiesspulver die Flamme derselben kaum ein leichtes Flackern zeigte; ein Beweis, dass im ersten Falle die

Luftbewegung weit heftiger sein musste. Berechnet man die Gasmengen, die frei werden, so findet man, dass die des Knallpulvers auffallend geringer als die des Schiesspulvers ist, denn in 100 Theilen giebt das erstere 12,3 Theile Kohlensäure und Stickstoffgas, während das letztere 58,9 Theile derselben Gase giebt. Dennoch muss, wie der Knall und das Verlöschen der Lampe zeigt, die Explosion im ersten Fall stärker sein als im letzten, also die Gasentwicklung entweder viel rascher oder mit Erzeugung bei weitem höherer Temperatur statt haben als im letzten. Das Knallpulver steht also auch hierin dem Knallquecksilber nahe, indem diess seine starke Wirkung ebenfalls mit geringer Gasmenge hervorbringt. Da nun nach allen Erfahrungen auch das Schiesspulver, jemehr Gas es entwickelt, desto geringere Kraft äussert, so scheint sich das Gesetz, dass die Wirkung der plötzlichen Gasentwickler bei weitem mehr von der Geschwindigkeit, in der sie ihr Gas geben, als von der Menge, in der sie es entwickeln, abhängt, und dass die zerschmetternde Wirkung der explodirenden Gasentwickler im umgekehrten Verhältnisse der Gasmenge steht, die sie geben.

Einer technischen Anwendung des Knallpulvers ist die Nothwendigkeit, das Gemenge erst zum Schmelzen bringen zu müssen, hinderlich; ich versuchte, es erst mit Schiesspulver, dann mit überflüssigem Schwefel zu mengen, um es entzündlich zu machen. Im ersteren Falle brannte das Gemenge ruhig ohne Detonation ab, im letzteren traten zwar einzelne kleine Detonationen, aber keine allgemeine ein.

Da das salpetersaure Natrum mit Schwefel und Kohle eine, im Vergleich mit der Wirkung des salpetersauren Kalis, so sehr träge Verbrennung giebt (was sich auf den ersten Blick nicht verstehen lässt, da das erstere bekanntlich mehr Sauerstoff giebt als das letztere), so suchte ich zu ermitteln, wie sich die Erscheinungen, die sich bei den obigen Versuchen mit Kalisalzen ergaben, bei Natronsalzen darstellen würden.

Ich schmelzte zuerst salpetersaures Natron und warf wieder Schwefel, Schwefelkalium und Gemenge von Schwefel mit kohlensaurem Kali auf, als die Sauerstoffentwicklung begonnen; alle Erscheinungen waren hier bei weitem schwächer als beim salpetersauren Kali, unter sich aber in demselben Verhältniss wie bei diesem der Schwefel verbrannte in isolirten Tropfen

ohne Erglühen, hier mit gelbem Lichte statt dort mit weissem, Schwefelkalium verbrannte mit sehr schwachem Erglühen, und das Gemenge blitzte leicht und träge auf. — Salpetersaures Natrum, Schwefel und kohlensaures Kali, im stöchiometrisch richtigen Verhältnisse gemengt und auf der Kupferplatte erhitzt, blitzte träge auf ohne Knall, war aber auch hier viel rascher verbrannt als das blosse Gemenge von salpetersaurem Natrum und Schwefel, die blos mit blauem Lichte zusammenschmolzen. — Ein Knallpulver, wo statt des kohlensauren Kalis wasserfreies kohlensaures Natrum angewendet wurde, gab eine sehr schwache Detonation.

Ich versuchte nun noch Baryt und Strontiansalze: hier waren die sämmtlichen Wirkungen noch bedeutend schwächer, obwohl sich auch noch dasselbe Verhältniss unter den Reihen zeigte wie oben.

Es scheint aus dem Ebengesagten hervorzugehn, dass bei allen diesen durch Verbrennung Gas entwickelnden Mischungen die Stärke der chemischen Wirksamkeit *der Basis des Sauerstoffliefernden Salzes* den entscheidensten Einfluss habe, und dass zwischen der chemischen Thätigkeit des Kalis und des Natrums eine weitere Kluft liegen muss, als zwischen der des Natrums, des Baryts und Strontians.

---

2) *Ueber die Zubereitung des Stärkzuckerweines mittelst der schwarzen Johannisbeeren,*

vom

B. C. R. Lampadius.

Am Schlusse meiner in Erdmann's *Journ. f. technische und ökonomische Chemie* Bd. 18. Heft 2. S. 164 mitgetheilten Versuche über die Benutzung des Pigments der schwarzen Johannisbeere (Ribes nigrum), zeigte ich an, dass ich einen Versuch eingeleitet hätte, um in Erfahrung zu bringen, wie sich der ausgepresste Saft dieser Beeren zur Weinbereitung eigne, und dass ich 6 Pfd. dieses Saftes mit 1 Pfd. Stärkzuckersyrup gemischt am 21 Aug. 1833 der Gährung übergeben habe. Es kam mir bei diesem Versuche besonders darauf an, zu beobachten, ob sich der für manche Personen widrige Geschmack der

schwarzen Johannisbeeren verliere. Ich versprach nun damals die weitere Mittheilung der gemachten Beobachtungen, welches Versprechens ich mich hierdurch entledige.

Die angegebene Mischung war in einer grossen Glasflasche mit einem gekrümmten gläsernen Austrittsrohre für das entweichende kohlensaure Gas, auf dem Oberboden des königlichen Laboratoriums der Bergacademie zur Erreichung einer höhern Temperatur während der Spätsommermonate Aug. und Sept. aufgestellt. Das Austrittsrohr war in Sperrungswasser einer Porzellainschaale eingesenkt. Nachdem dieselbe 4 Tage lang gestanden hatte, fing eine schwache Entbindung von kohlensaurem Gase an, welche indessen bei der so kühlen Witterung schon am 9. Aug. wieder aufhörte. Ueberhaupt ging die Gährung während des ganzen Monats August, welcher im Durchschnitt nur eine mittlere Temperatur von 9,80° R. gab, sehr langsam und unvollkommen von Statten. Sie hörte öfters ganz auf und nur an den etwas wärmeren Tagen zeigte sich in den Mittagsstunden Gasentbindung. Mit Ende des Monats schmeckte daher die Flüssigkeit nur wenig nach Wein und mehr süsslich; es hatte sich jedoch der eigenthümliche Geschmack derselben etwas vermindert. Da sich einige Spuren von Schimmel auf der Oberfläche zeigten, so befürchtete ich ein Verderben des gährenden Saftes, goss ihn durch ein leinenes Filtrum und stellte ihn in demselben Apparate in einem täglich bis zu 16—18° R. erwärmten Zimmer auf. Schon nach 36 Stunden fing eine mässige Gährung unter diesen Umständen an. Sie dauerte bis zum 13. Sept. fort, und war am 17. völlig beendigt. Ich fand nun eine ganz angenehm schmeckende weinige Flüssigkeit, *die ihren eigenthümlichen Geschmack ganz verloren hatte.*

Merkwürdig ist es, dass auch das Sperrungswasser, in welches das Gas trat, und welches zuweilen gewechselt wurde, nichts von diesem Geschmacke annahm. So wie sich also durch die Vegetation der den eigenthümlichen Geschmack dieser Beeren erregende Stoff gebildet hat, wird derselbe durch die weinige Gährung wieder zerstört, und man wird sich daher der zerstampften schwarzen Johannisbeeren ohne Nachtheil mit als Ferment bei der Zubereitung der Stärkzuckerweine bedienen können.

Wegen des Ausfalles der Stärkzuckerweinbereitung in grössern Quantitäten, welche Herr Lindner in Freiberg im

Jahre 1833 unter meiner Leitung unternahm, verweise ich die Leser auf die *Mittheilungen des Industrievereins für das Königreich Sachsen 1833. Fünfte Lieferung.* Ich wurde veranlasst, daselbst eine *Anleitung* zur zweckmässigen Zubereitung des Stärkzuckers, der Stärkzuckerweine und des Stärkzuckeressigs, vorzüglich für die sächsischen Landwirthe S. 249—277, mit Berücksichtigung aller neuern Erfahrungen über Kartoffeln und deren Bestandtheile, zu liefern. Ich darf nun vor der Hand diesen Gegenstand als in das Leben getreten betrachten, und schon im verflossenen Jahre haben mehrere, wie Herr Lindner und Herr Pharmaceut Töpfer allhier mir sehr gelungene Fabrikate geliefert, und in dem laufenden Jahre werden sich mehrere Personen in Sachsen mit dieser Weinbereitung beschäftigen.

---

3) *Ueber Soda und deren Bereitung.*

Herr Persoz theilte der *Soc. d'hist. natur.* zu Strassburg in ihrer Sitzung am 21. Jan. d. J. „einige Versuche über die Reinigung der rohen Soda mit und legte einige Proben krystallisirten Natrons vor, das durch eigenthümliche Proceduren gewonnen worden."

„Um die alkalischen Schwefelverbindungen zu entfernen, welche gewisse Soda-Sorten enthalten, hat Herr Persoz, wie er sagt, das Bleioxyd, welches zu dieser Entschwefelung angewandt zu werden pflegte, vortheilhaft durch Kupferoxyd ersetzt.*) Da diese Oxyde im Ueberschuss angewandt werden müssen zu Entfernung des Schwefels, so wird das Bleioxyd natürlich in der kaustischen Lauge sich lösen, und könnte durch seine Gegenwart leicht mehr oder weniger gefährliche Zufälle bei den Operationen bewirken, zu welchen die Soda

*) Sollte Herr Persoz nicht gewusst, oder zu erwähnen unterlassen haben, dass er in dieser Beziehung bereits einen glücklichen Vorgänger gehabt hat, der sich des Kupferoxydes geradezu zur Darstellung des Natrons im Grossen aus durch Kohle reducirtem Glaubersalze mit dem besten Erfolge bedient? (Vgl. *Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrikation der Soda*, eine von der k. k. Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg gekrönte Preisschrift, von Ch. Ph. Prückner. Halle bei Ed. Anton 1833. aus dem *N. Jahrb. d. Chem. u. Ph.* Bd. VII. S. 102. ff. besonders abgedruckt.) D. Red.

verwandt wird, wie beim Bleichen von zum Färben und zum Drucken bestimmten Zeugen."

„Herr Persoz richtete die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf die Bereitung künstlicher Soda. Nach kurzer Erwähnung des gebräuchlichen Verfahrens, machte er die Bemerkung, dass man bei dieser Fabrikation fortwährenden Gebrauch von Schwefel mache, welcher, zum Schaden der Manufacturisten und der Consumenten, dabei ganz verloren gehe. Er schätzt diesen Ausfall auf 10 p. C. des Werthes der producirten Soda. In Betracht dessen glaubt er, man sollte sich begnügen, das schwefelsaure Natron durch Kohle zu zersetzen, um Schwefelnatrium zu erhalten, welches seinerseits durch Kupferoxyd in unlösliches Schwefelkupfer und in Natron zersetzt werden würde, welches in der Auflösung bleibt. Das erhaltene Schwefelkupfer würde, geröstet, neuerdings Kupferoxyd liefern, und schwefelige Säure, welche, in Bleikammern geleitet, Schwefelsäure reproduciren würde. Man könnte das Schwefelmetall auch nur leicht rösten, um schwefelsaures Kupfer zu erhalten, das, in einem verschlossenen Gefässe geglühet, Kupferoxyd hinterlassen und schwefelige Säure und Sauerstoffgas entwickeln würde, welche beim Zusammentreffen mit Salpetergas in der Bleikammer, von Neuem zu Schwefelsäure zusammentreten würden." *)

„Die Aufgabe der Sodafabrikation hat Herrn Persoz auf das Studium der Zersetzung des Kochsalzes durch Kalk geführt, deren Theorie er folgendermassen erklärt:"

1) „Zwei gleich kräftige Basen werden mit einer Säure, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wasser, in Berührung gesetzt, sich gegenseitig, nach dem Grad ihrer Löslichkeit, darin theilen, so lange nicht neu hinzutretende Kräfte das hergestellte Gleichgewicht aufheben und eine derselben aus ihrer Stelle treiben;"

2) „Das kohlensaure Natron wird in seinem funfzehnfachen Gewichte Wassers gelöst, vom Kalk in unlöslichen kohlensau-

*) Auch auf nassem Wege liesse sich das Kupfer metallisch wieder gewinnen, unter Production von Eisenvitriol, oder man könnte die Fabrikation von verschiedenen Kupferpräparaten, welche den Lokalverhältnissen gemäss, den meisten Vortheil versprechen, damit verbinden. (Vgl. die oben angegebene Schrift Prückner's.) D. Red.

ren Kalk und in kaustisches, im Wasser gelöst bleibendes Natron zerlegt;“

3) „Die concentrirte kaustische Natronlauge zersetzt hingegen den kohlensauren Kalk (wie Liebig für das Kali bewiesen hat) und eine der vorigen entgegengesetzte Erscheinung entsteht, d. h. kohlensaures Natron und kaustischer Kalk;“

4) „Wenn Kalk und Natron allein, oder bereits mit einer Quantität von Säure verbunden, welche nur fähig, einzig und allein eine dieser Basen zu sättigen, mit Kohlensäure zusammentreffen, so verbindet sich stets zuerst das Natron mit der Kohlensäure, wenn nicht mehr Wasser vorhanden ist, als gerade nur zur Befeuchtung des Gemenges erfordert wird; stets wird der Kalk hingegen der Kohlensäure sich bemächtigen, wenn überschüssiges Wasser vorhanden.“

„Die Versuche, auf welche Herr Persoz sich stützt, sind diese: Er bereitete einen klaren Teig von gelöschtem Kalk und Kochsalz im Verhältniss ihrer Atome; als er dieses Gemenge sodann der Wirkung von Kohlensäure aussetzte, nahm er alsbald eine Rinde von krystallisirtem kohlensauren Natron auf der Oberfläche wahr, derjenigen ganz ähnlich, welche man erhält, wenn man dieses Salz aus seiner wässerigen Lösung krystallisiren lässt. Es hatte sich im Uebrigen auch eine verhältnissmässige Menge von Chlorcalcium gebildet. Ein anderes Gemenge, welches sich von dem vorigen nur durch Vergrösserung der Wassermenge unterschied, wurde denselben Bedingungen unterworfen und es bildete sich kein kohlensaures Natron mehr, sondern kohlensaurer Kalk; als dieses Gemenge hierauf der Luft ausgesetzt wurde, so verdampfte eine grosse Menge Wasser und bald trat wieder ein Zeitpunct ein, wo die Stoffe mit der zureichenden Menge Wassers verbunden waren, um das kohlensaure Natron entstehen zu lassen, während der kohlensaure Kalk sich zu bilden aufhörte.“

„Um sich zu überzeugen, ob das Kochsalz durch kohlensauren Kalk zerlegt werden könne, wie Berthollet es angegeben hatte, stellte Herr Persoz mehrere Versuche unter verschiedenartig abgeänderten Bedingungen an, ohne zu diesem Resultate gelangen zu können. Scheele hatte gleichfalls ohne Erfolg die Zerlegung des Kochsalzes durch den kohlensauren Kalk versucht.“

„Nach einigen Erläuterungen über die Bildung des kohlensauren Natrons in der Natur, zeigte Herr Persoz an, dass er fortfahren werde, sich mit der Zerlegung des Kochsalzes durch den Kalk zu beschäftigen, um zu versuchen, dieses Verfahren in der Weise zu regeln, dass es zur Fabrikation des Natrons im Grossen angewandt werden könne."

L'Institut Nr. 48. den 12. April 1834. S. 123.

---

4) *Vidocq's Papier zur Verhütung von Fälschung und Veränderung der Acten.*

Proben von einem Papier dieser Art, für dessen Erfinder er sich ausgiebt, legte Herr Vidocq dem Pariser Institut am 25. Jan. d. J. vor. Es besteht aus

gewöhnlichem Papierteige	100 Pfd.	
(eisen) blausaurem Manganoxyd	10	-
kohlensaurem Kalk	10	-
Indigo	—	- 4 Unz.

Das *Manganhaloid* wird aus den Rückständen der Chlorbereitung zur Fabrikation des Eau de Javelle (u. and. Chlorpräparate) durch Fällung mit eisenblausaurem Kali (Kaliumeisencyanür) gewonnen und ist dazu bestimmt, verschiedenartige Färbungen zu erzeugen, wenn der Fälscher die Tinte zerstören will. Der *Indig* bildet in diesem Fall eine eigenthümliche Färbung, welche sichtbare Spuren nach der Fälschung hinterlässt. Der *kohlensaure Kalk* ist dazu bestimmt, zu verhindern, dass der Fälscher die Spuren seiner Operation verschwinden mache. Bekannt mit den von solchen Leuten in Anwendung gesetzten Proceduren, betrachtet Vidocq diesen letztern Bestandtheil als vom grössten Nutzen. In der That wird, wenn der Fälscher Chlor mit Säuren vermischt anwendet, das Papier zerstört, indem es durch Auflösung des kohlensauren Kalkes, den Körper verliert, wie man sich durch Versuche leicht überzeugen kann. Blos mit eisenblausaurem Manganoxyde versetzt, würde das Papier wieder weiss gemacht werden können. Das vorgeschlagene kann nicht soweit gebracht werden, ohne einen Substanzverlust zu erleiden, der die Fälschung verrathen würde. (*Journ. de Chim. méd.* März 1834. S. 179.)

Der *philomathischen Gesellschaft* wurden in ihrer Sitzung am 8ten Febr. d. J. (vgl. a. a. O. S. 188.) Blätter von die-

sem sogenannten *papier sensitif* (empfindliches Papier) Vidocq's vorgelegt, welche durch Einwirkung verschiedener Reagentien, die zur Hinwegschaffung der Tinte angewandt werden können, roth, grün, violet, gefärbt erschienen.

Auch das Verfahren der Darstellung des *papier Debraine* hat Herr Vidocq bei dieser Gelegenheit beschrieben. Demgemäss würden

weinsteinsaures Eisen	8 Unzen
dessgleichen Mangan	4 -
Zinkcyanür	4 -
arseniksaurer Kobalt	2 -
10 Pfd. Papierteig	

gehörig unter einander gearbeitet.

Das der Prüfung der Akademie unterworfene Papier, (wird a. a. O. S. 180 angemerkt) ist aber nicht nach dieser Vorschrift bereitet worden, denn das Riess dürfte hiernach auf 50 Fr. zu stehen kommen.

---

5) *Paraffin aus Wachs.*

Herr Bussy legte der *Société de Pharmacie* in ihrer Sitzung am 2ten Dec. 1833, in seinem und Herrn Ferrand's Namen, *Paraffin* vor, welches durch Destillation von Wachs mit Kalk erhalten worden war. Nach Behandlung des hierbei gewonnenen Productes mit concentrirter Schwefelsäure und Erhöhung der Temperatur bis auf 60 bis 80°, wurde eine Schicht Paraffin erhalten, welches indess, nach den Herren Bussy und Ferrand, ein wenig abweicht von dem Reichenbach's.*) So schmilzt z. B. das durch diesen Gelehrten dargestellte Paraffin bei 43°, das der Herren Bussy und Ferrand aber bei 52°. Das geschmolzene Paraffin verändert damit in Berührung gebrachtes Kalium nicht. Auch ist das von den Herrn Bussy und Ferrand erhaltene Paraffin etwas angreifbarer durch Schwefelsäure, als das des Herrn Reichenbach.**)

Journ. de Pharm. Janv. 1834. S. 51.

---

*) Mit Ettling's, ebenfalls aus Wachs bereitetem, aber ganz übereinzustimmen scheint. D. Red.

**) Wenn Herr Bussy seine interessanten Versuche über die Umwandlung des von ihm entdeckten Margarons in Paraffin im Gedächt-

6) *Ueber die bituminosen Schiefer und über das Paraffin,*

von

M. August Laurent.

Ann. de Chim. et de Phys. Déc. 1834. T. LV. p. 393–396.

Die bituminosen Schiefer des Alpenkalkes sind in ziemlicher Fülle auf der Oberfläche der Erde verbreitet. Zu *Igornay* bei *Autun*, zu *Gémonval* im Elsass, zu *Menat* in der Auvergne, in England, trifft man auf sehr mächtige und sehr ausgedehnte Schichten, die gewöhnlich zu Tage liegen. Bis dahin hat man noch keine technische Anwendung davon gemacht; mit Aussahme deren von *Menat*, welche, durch Glühen, einen kohligen Rückstand liefern, dessen man sich mit Erfolge zur Entfärbung und Desinficirung animalischer und vegetabilischer Stoffe bedient.

Es ist nunmehr 4 Jahre her, dass ich, bei Besichtigung der Schiefer in der Umgegend von *Autun*, einer Societät vorschlug, dieselben auszubeuten, zur Ausziehung des darin enthaltenen Oels, um dieses zur Beleuchtung zu benutzen. Seitdem haben die Herren Blumm sich mit diesem Industriezweige beschäftigt, und haben mir englische Schiefer zur Untersuchung zustellen lassen.

Diese Schiefer sind schwärzlichbraun, sehr leicht spaltbar, die Schichtungsspalten sind wellenförmig; sie sind von Schwefel-Eisen durchdrungen, von dem ein Theil in schwefelsaures übergegangen ist. Das Reiben derselben entwickelt einen bituminosen Geruch.

Ein Kilogramm liess, in einer Retorte erhitzt, anfangs ein wenig Wasser, dann ein Gemenge von Wasser und Oel überdestilliren; während der ganzen Operation entwickelte sich eine grosse Menge von Kohlenwasserstoff und Schwefelwasser-

niss behalten hätte (vgl. d. J. Bd. 1. S. 173 u. 178), so würde es ihm leicht gewesen sein, die Verschiedenheiten seines Paraffins von dem Reichenbach's zu erklären und wohl auch nachzuweisen. Wahrscheinlich enthält das erstere nämlich noch eine gewisse Menge Margaron oder eines ähnlichen Körpers beigemengt. Dass ein Gleiches auch von Ettling's Paraffin gelte, bedarf wohl kaum noch besonderer Erwähnung. D. Red.

stoffgas. Gegen Ende, wenn die Retorte Dunkelrothglühhitze erlangt hat, wird das Oel dick und röthlichbraun.

Die Resultate dieser Arbeit waren:

Oel		20
Brennbares	Gas	14
Rückstand	Kohle	19
	Erden	39
Wasser		8
		100

Diese Schiefer sind, wie man sieht, sehr reich an brennbaren Stoffen, da sie bis auf 53 Procent davon enthalten.

Das Wasser enthält einige Zehntel Schwefelwasserstoff und kohlensaures Ammoniak.

Das Oel ist braun, sehr fluid, von starkem und widerlichem Geruche. Es tritt an die Säuren eine kleine Menge einer öligen Materie ab, von der ich bereits in einer Abhandlung über den Steinkohlentheer gesprochen habe, und die einen so durchdringenden und stinkenden Geruch besitzt.

In einer gewöhnlichen Lampe mit rundem Dochte brennt es mit dick russender Flamme; werden Durchmesser und Höhe der Esse aber vergrössert, so wird die Flamme weiss, glänzend und setzt keinen Rauch mehr ab.

Destillirt man dieses Oel und wechselt man die Vorlage, wenn $\frac{2}{3}$ des Ganzen übergegangen sind, so erhält man ein sehr wenig gefärbtes Oel, welches beim Erkalten auf -5° bis 0° weisse glänzende Schuppen fallen lässt. Um diese auszuziehen, muss man die Temperatur mehrere Stunden lang auf -10° erniedrigen, dann das Ganze auf ein feines, gebrauchtes, wenig dichtes Linnen werfen, damit die Flüssigkeit kalt und so rasch als möglich ablaufe. Man sammelt die Krystalle und presst sie zwischen Josephpapier. Durch das Pressen backen sie zusammen und geben eine weisse durchsichtige, wie Wachs so weiche Masse. Um sie zu reinigen, muss man sie mit Alkohol sieden und diesen nachher erkalten lassen. (Diese Substanz ist fast unlöslich in kaltem Alkohol.) Man giesst den Alkohol ab und ersetzt ihn durch Aether; man erhitzt, Alles löst sich und durch Erkalten lässt man krystallisiren. Den Rest fällt man durch Alkohol, welcher die letzten Antheile vom Oele zurückhält. Nun bleibt nichts mehr übrig als die Krystalle zu pressen und zu trocknen; sie sind jetzt weiss, glänzend, perl-

mutterartig und milde bei Anfühlen. Alle ihre Eigenschaften stimmen mit denen des Paraffins überein; denn sie sind schmelzbar bei 33°, unlöslich in kaltem Alkohol, sehr löslich im Aether, werden von Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure nicht angegriffen, Chlor und Kali üben keine Wirkung darauf aus.

Ueberdiess habe ich sie analysirt und folgende Resultate erhalten:

0,gr.500 Substanz
1,551 Kohlensäure C = 0,4287
0,640 Wasser H = 0,0710
0,4997

	Gefunden.	Berechnet.
C =	85,745	85,964
H =	14.200	14,036
	99,945	100,000

Steinkohle, bituminoser Schiefer und Holz geben durch Destillation Producte, welche mehrere Berührungspuncte darbieten.

Das Steinkohlenöl enthält Naphthalin, Paranaphthalin, eine orangengelbe Materie, eine riechende, stinkende, in Säuren lösliche Materie, eine krystallisirte Substanz, die ich späterhin werde kennen lehren, die denselben Geruch hat, wie das Kreosot und mit Ammoniak eine flüchtige Zusammensetzung bildet, endlich nicht untersuchte Oele.

Das Schieferöl enthält eine orangengelbe und jene andere riechende, stinkende, in Säuren lösliche Materie, Paraffin, die Substanz von Kreosotgeruch und sehr fluide, nicht studirte Oele. Aber sie enthält weder Naphthalin, noch Paranaphthalin. Wenigstens kann man deren Gegenwart durch die gewöhnlichen Mittel nicht erkennen.

Im Holzöle findet man Naphthalin, eine orangengelbe Materie, Paraffin, Kreosot, Eupion und eigenthümliche Oele. Es ist nur zu bemerken, dass man die Gegenwart des Naphthalins in diesem Oele nur erst nachdem es einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, constatirt hat.

Die vegetabilischen Substanzen haben den Einfluss gewisser uns noch unbekannter Agentien erleiden müssen, um in den Zustand der Steinkohle und des bituminosen Schiefers überzugehen. Sollte die Hitze nicht die Ursache davon sein? Diese Frage, welche die Geologen interessiren muss, würde grösstentheils gelöst erscheinen, wenn man die Gegenwart des

Paraffins in den bituminosen Schiefern nachweisen könnte. Ich habe 500 Gran des Schiefers mit Aether behandelt; nach viertägiger Berührung habe ich diesen abgedampft. Er hinterliess einige Grammen eines braunen Oeles, welches viel Analogie hatte mit dem, welches man durch Destillation erhält; aber die Menge war zu klein, um das Paraffin darin aufsuchen zu können *).

---

7) *Beobachtungen über die fetten Körper.*

In dem Berichte, welchen Herr Dumas in seinem und Herrn Chevreul's Namen, am 7ten April d. J. in der Pariser Akademie über eine unter obigem Titel überreichte Denkschrift Lecanu's (vgl. Bd. I. S. 189.) vorlas, heisst es:

„Herr Chevreul hat schon seit langer Zeit die Erscheinungen bei der Verseifung fetter Körper kennen gelehrt, so wie die Resultate ihrer Zerlegung durch Agentien, welche deren chemische Constitution nicht im Stande waren zu modificiren. Er hat gezeigt, dass die Verseifung der fetten Körper

*) Diese nicht uninteressante Arbeit giebt Veranlassung zu gar manchen Bemerkungen; nur einige wollen wir hier flüchtig andeuten. Wir zweifeln nicht, dass es Paraffin war, was Herr Laurent in Händen hatte, indess scheint es noch nicht ganz rein gewesen zu sein, oder die Angabe des Schmelzpunctes bei 33° beruht auf einem Druckfehler. Das Reichenbach'sche schmilzt bei 43° C. (Vgl. *N. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1832. V. 296.) Das Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure, was ziemlich charakteristisch und ein gutes Prüfungsmittel auf die Reinheit des Paraffins zu sein scheint, ist gar nicht berührt. Ueberhaupt scheint Herr Laurent vom Paraffin nicht viel mehr zu wissen, als den Namen; er weiss nicht einmal, dass Reichenbach dasselbe nicht blos im Holztheer, sondern auch im Steinkohlen- und Thiertheer gefunden hat. Eben so wenig scheint er zu wissen, dass Kreosot, Picamar, Eupion etc. Bestandtheile sämmtlicher Theerarten sind, des Kapnomor's nicht zu gedenken, was vielleicht noch nicht zu seiner Kenntniss gekommen sein konnte. Er besteht fortwährend auf das Paranaphthalin, ungeachtet Reichenbach's gerechter Zweifel gegen die Existenz eines solchen (vgl. Bd. VIII. des *N. Jahrb.* 1833. S. 228—234 u. 239—248), bei welcher Gelegenheit derselbe zugleich klar genug nachgewiesen hat, dass das Vorkommen des Naphthalins in allen Theerarten lediglich eine Folge starker Erhitzung und theilweiser Zersetzung der Theeröle ist, dass dieser Körper aber wesentlich nicht zur Zusammensetzung der Theeröle gehört.

D. Red.

im Allgemeinen Stearin, Elaïn- und Margarinsäure liefert. Er hat gefunden, dass sie durch Behandlung mit Alkohol in zwei Producte sich scheiden lassen: ein minder schmelzbares, welches er Stearin nannte, und ein leichter schmelzbares, welches den Namen Elaïn erhielt. Bei Verseifung des in dieser Weise dargestellten Stearins erhielt man Stearinsäure in reichlicher Menge; aber auch Elaïnsäure bildete sich. Ebenso wurde bei der Verseifung des Elaïns viel Oelsäure erzeugt, aber auch diese war begleitet von Stearinsäure. Indem so nun Alles darauf hindeutete, dass man vielleicht einst dahin gelangen werde, sich wahres Stearin und wahres Elaïn, d. h. Fettsubstanzen, welche nur eine einzige Säure liefern, zu verschaffen: so glaubte Herr Chevreul, man müsse sich an die ermittelten Thatsachen halten und das Stearin und Elaïn als analoge Zusammensetzungen betrachten, welche lediglich durch das Vorherrschen gewisser Grundstoffe von einander sich unterscheiden. Nichts destoweniger richteten sich alle seine Untersuchungen darauf, die Existenz eines reinen und, der Zusammensetzung nach, einfachen Stearins und Elaïns ahnen zu lassen."

„Herr Lecanu hat so eben der organischen Chemie den Dienst erwiesen, das von Herrn Chevreul geahnte und vorher verkündigte *reine Stearin* kennen zu lehren."

„Das *reine Stearin* verwandelt sich bei der Verseifung in reine Stearinsäure und gleichfalls reines Glycerin (Oelsüss). Es ist weiss, geruchlos, geschmacklos, in perlmutterartigen und glänzenden Blättchen krystallisirbar, lässt sich pulvern, schmilzt und erstarrt bei 54° C. zu einer halb durchsichtigen Masse wie das Wachs; stärker erhitzt, zersetzt es sich ohne Färbung, und liefert Stearinsäure in reichlicher Menge. Es löst sich in heissem Alkohol, der es beim Erkalten in schneeartigen Flocken wieder fallen lässt. In grosser Menge löst es sich im kochenden Aether auf, bei 150° C.*) nimmt dieses Vehikel aber nur $\frac{1}{225}$ Theil seines Gewichts davon auf. Das Wasser ist ohne Wirkung. Das reine Stearin besteht aus

Kohlenstoff	78,02
Wasserstoff	12,38
Sauerstoff	9,60
	100,00

*) Soll wahrscheinlich 15° heissen. D. Red.

was zu der Formel C_{146} H_{140} O_7 oder besser C_{140} H_{134} O_5 + C_6 H_6 O_2 führt."

„Diese Formel, auf die man schwerlich gekommen wäre, hätten nicht Hrn. Chevreul's Untersuchungen geleitet, führt zu folgenden Resultaten:"

„Das Stearin wird durch 1 At. wasserfreien Glycerins und 1 At. wasserfreier Stearinsäure repräsentirt. Betrachtet man das Glycerin als Base, so steht deren Sauerstoffgehalt zu dem der Säure in dem Verhältnisse von 2: 5, wie in allen neutralen stearinsauren Salzen. Im Verseifungsacte bindet das Stearin 2 At. Wasser, von denen das eine in der Stearinsäure, das andere im Glycerin wieder gefunden wird."

„Das reine Stearin wird durch erschöpfende Einwirkung kalten Aethers auf den Talg gewonnen. Der Hammeltalg enthält ⅓ seines Gewichtes. Auch kann man es durch Schmelzen des Talges, Hinzufügen von etwas Terpentinöl und Auspressen des Productes zwischen ungeleimtem Papier bereiten; wiederholte Operationen dieser Art hinterlassen zuletzt ein Stearin, welches man mit Hülfe kochenden Aethers zur Krystallisation bringen kann. Diese Verfahrungsweisen sind, was den ersten Theil anlangt, bereits vor langer Zeit von Herrn Braconnot in Anwendung gesetzt worden."

„Ausser dem reinen Stearin hat Herr Lecanu noch ein anderes Product kennen gelehrt, welches das reine *Margarin* zu versprechen scheint; es ist zu wünschen, dass vollständigere Versuche seine Zweifel in dieser Hinsicht heben mögen."

(*L'Institut* Nr. 48. d. 12. Apr. 1834. S. 118.)

Die Leser dieser Zeitschrift wissen, dass es auch Herrn Professor Joss in Wien (und ohne Zweifel früher als Herrn Lecanu) gelungen ist, diesen Körper darzustellen (Vgl. Bd. I. S. 43.)

---

8) *Nachtrag zu der Notiz über das Kreosot in Bd. I. Heft 6. dieses Journ.*

Im *Journ. de Chim. méd.* März 1834. S. 171 heisst es ferner, nach Hervorhebung einiger von Herrn Dr. Reichenbach über die Heilkraft des Kreosots gemachten Mittheilungen: „Die Herren Ollivier und Billiard, letzterer Apo-

theker zu Paris, haben der *Acad. roy. de médec.* Kreosot übergeben, welches angewandt werden soll, um Versuche damit anzustellen. Wirklich ist bereits eine Commission zu diesem Zweck ernannt worden. Bereits hat Herr Breschet einige Versuche mit diesem Heilmittel bei Geschwüren angestellt und Besserung bei seinen Kranken bemerkt.*)"

„Die von Herrn Reichenbach angeführten, den Gebrauch des Kreosots betreffenden Thatsachen haben uns veranlasst, zwei Original-Abhandlungen von Dippel's animalischem Theeröle, welche wir besitzen, zu lesen. Diese Lectüre hat uns zu der Erkenntniss geführt, dass die Fälle, in welchen das Kreosot wirkt, die nämlichen sind, in welchen man von der Anwendung des Dippel'schen Oeles, theils für sich, theils in seiner wässerigen Lösung, Erfolg gesehen hatte. Aber wir werden auf diese Abhandlung in einer der nächsten Nummern zurückkommen."

„Man bereitet das *gesättigte Kreosotwasser* durch Schütteln mit destillirtem Wasser, Absetzenlassen und Klarziehen.**) Wir wissen, dass man bereits, um Flechten *(des dartres)* damit zu bekämpfen, eine Salbe bereitet hat aus folgenden Substanzen:

Fett	eine Unze
Kreosot	eine Drachma,

in einem Porcellan-Mörser gut untereinander gemischt."

Auch eine Art von Reclamation ist bereits laut geworden, die indess lediglich auf Unbekanntschaft mit Reichenbach's Untersuchungen hinausläuft.

*) „Herr Buisson aus Lyon hat uns wissen lassen, dass die Anwendung des Kreosots, welche anfangs in einem Falle von gangraena senilis bei einer bejahrten Frau von Erfolge gewesen war, späterhin aufgehört hatte, wirksam zu sein."

**) Die Vorschrift des Herrn Dr. Reichenbach zum *gesättigten* Kreosotwasser durch Schütteln eines beträchtlichen *Ueberschusses* von Kreosot mit heissem Wasser, (eine Methode, die doch jedem praktischen Pharmaceuten der Analogie gemäss klar sein sollte) hat zu mehrfachen Missverständnissen bei einigen Praktikern Veranlassung gegeben, indem man den Rückstand namentlich für Eupion angesprochen und über den grossen Eupiongehalt des Kreosots Klage geführt hat. Herr Dr. Reichenbach hat sich indess darüber so klar ausgesprochen und die Prüfungen auf Eupion und andere empyreumatische Grundstoffe so bestimmt angegeben, dass solche Irrthümer in Verwunderung setzen müssen. Chemische Reinheit darf man übrigens von dem käuflichen Kreosot nicht erwarten; aber das Reichenbach'sche besitzt jedenfalls die erforderliche Reinheit zur medizinischen Anwendung. D. Red.

In einem Briefe an Herrn Chevallier (a. a. O. S. 172) sagt Herr Cartier Sohn nämlich: „Ohne die Priorität der Entdeckung (des Kreosots) reclamiren zu wollen, wage ich die Herren Redactoren zu bitten, gefälligst beim Abdruck meines Briefes nachfolgende Thatsachen zu bezeugen.“

„Ich habe Herrn Payen, vor etwa *sechs bis sieben Jahren* ein ungefärbtes wesentliches Oel übergeben, was aus Holztheer gewonnen worden. Die Art, wie dieses Oel erhalten wurde, und die Erscheinungen, welche dabei stattfanden, waren folgende:“

„Pflanzentheer wurde der Destillation unterworfen; man erhielt Essigsäure, ferner ein gefärbtes Oel, welches, der Luft ausgesetzt, sich noch stärker färbte. In der Retorte blieb ein Rückstand, der beim Erkalten erstarrte; er war glänzend und von schöner schwarzer Farbe.“

„Das so erhaltene gefärbte Oel wurde, nach Abscheidung von der Säure von Neuem der Destillation unterworfen, und man fand, dass es wiederum Essigsäure und ein wenig gefärbtes Oel lieferte; die Retorte enthielt noch immer einen schwarzen Rückstand, der beim Abkühlen erstarrte. Nach einer dritten und vierten Destillation erhielt man immer noch und concentrirtere Essigsäure und Oel. Durch die letzte Operation erhielt ich, bei verminderter Temperatur, ein ungefärbtes wesentliches Oel von starkem Rauchgeruch von analogen Eigenschaften, wie die, welche das Kreosot charakterisiren.“

„Dieses Oel hatte ich Herrn Payen übergeben, mit der Bitte, es zu untersuchen; es befand sich in einer langen, mit eingeschmirgeltem Stöpsel verschlossenen Flasche, ähnlich den Opodeldoc-Flaschen.“

„Der schwarze glänzende Rückstand kann dazu dienen, sehr schönes Rauchschwarz (Russ) zu bereiten; man kann es auch zu dem Wachse nehmen, welches zum Verschlusse von Flaschen angewandt wird.“

„*Anmerkung der Redactoren.* — Wir wissen, dass Herr Payen lediglich einige Versuche mit dieser Substanz in Betreff ihrer Anwendbarkeit als trocknendes Oel angestellt hat.“ Man sieht leicht, dass dieses Oel Kreosot enthalten haben muss, aber in Verbindung mit allen übrigen empyreumatischen Oelen.

Metallurgie.

I.

Untersuchungen über die Sulphurete oder Schwefelmetalle und Uebersicht einiger Resultate ihrer hüttenmännischen Behandlung,

von

FOURNET,
Bergwerksdirector zu Pont-Gibaud im Departement Puy-de-Dôme.

(A. d. *Annales des Mines, 1833, Tom. II. p. 3. etc.* mitgetheilt vom Bergcommissair Dr. Hartmann zu Blankenburg.)

Da der Zweck der Mineralchemie die Metallurgie war, welche schon eine Masse von wichtigen Beobachtungen besass, so war es wohl ganz natürlich, dass der Schwefel, der bei der Gewinnung der Metalle eine so wichtige Rolle spielt, auch die Alchemisten und die ersten Chemiker beschäftigte und bei ihnen jenen überall in ihren Schriften sichtbaren Hang veranlasste, die meisten Erscheinungen dem Vorhandensein dieses Körpers zuzuschreiben, den sie sich, je nachdem es ihnen erforderlich schien, als eine erdige, oder sehr feine, oder als eine feuchte etc. Substanz dachten.

Als sich die Chemie aus ihrem chimärischen Zustande empor zu heben begann, war eine der ersten und wichtigsten Arbeiten, mit denen sich die Chemiker beschäftigten, die allgemeine Bestimmung der Verwandtschaftsfolge der Metalle zu dem Schwefel. Zu dem Ende wurden von Geoffroy, Gellert, Wallerius, Bergmann u. A. eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, auf deren Resultate wir zum Theil noch fussen. Jedoch verdienten sie wiederholt zu werden, vorzüglich seitdem der atomistische Kalcül der Erfahrung zu Hülfe kam und Resultate von einem allgemeinern Interesse hoffen liess. Ich habe mich dieser Arbeit unterzogen und dabei so-

viel als möglich verschiedene, sich daran knüpfende hüttenmännische Beobachtungen zu erklären gesucht, indem ich mich für jetzt auf die nutzbaren Metalle beschränke, deren Sulphurete man in den Oefen trifft.

Die Bestimmung des Gewichts der Producte wird sehr dadurch erschwert, dass die Metalle allgemein die Eigenschaft besitzen, sich mit verschiedenen Sulphureten zu sättigen, die mit ihnen in Berührung kommen und zwar in sehr verschiedenen Verhältnissen, je nachdem die Scheidung mehr oder weniger leicht erfolgt. Auf diese wirken mehrere Umstände ein, wie z. B. die Masse der Körper, ihre relative Schmelzbarkeit und Flüssigkeit, ihr Vermögen längere oder kürzere Zeit flüssig zu bleiben, ihre mechanische Adhärenz, ihre Capillarität, ihr specifisches Gewicht und endlich ihre Tendenz, metalliche Subsulphurete zu bilden, die im Allgemeinen wenig beständig sind, jedoch, wie wir sehen werden, unter gewissen Umständen vorkommen.

Auch ein anderer Umstand trägt noch zur Verwickelung dieser Resultate bei, nämlich die Verflüchtigung, die entweder bei den Sulphureten oder bei deren Bestandtheilen, besonders beim Schwefel statt findet, und welche die Zusammensetzung und das Verhältniss der Producte zu verändern strebt.

Ohnerachtet dieser Quellen der Irrthümer sind die erlangten Producte noch approximativ genug, um mit Sicherheit berechnet werden zu können, und die chemischen Formeln dienen alsdann dazu, die aus den genannten Ursachen herrührenden Veränderungen zu berichtigen, so dass man auf sehr genaue Resultate rechnen darf.

In dieser Abhandlung werden die Metalle in der Ordnung betrachtet werden, in welcher eins das andere entschwefelt, indem wir mit dem beginnen, welches die stärkste Verwandtschaft zum Schwefel zeigt. Die daraus hervorgehende Reihe ist gänzlich von der Ordnung der Oxydabilität verschieden und diese Abweichung giebt zu verschiedenen Erscheinungen Veranlassung, wenn, in Folge der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffes und des Schwefels, Verwickelungen stattfinden; wir werden mehrere Beispiele davon anführen, welche beweisen, wie wichtig es sei, das Vorhandensein aller Agentien zu

berücksichtigen, wenn man sich Rechenschaft von den Hüttenprocessen geben will.

1) Schwefelkupfer oder Schwefelkupfersulphuret.

Das Kupfer scheint eins von denjenigen Metallen zu sein, dessen Affinität zum Schwefel die stärkste ist; es übertrifft darin selbst das Eisen, denn nach den Untersuchungen Berthier's kann man mittelst der kohlensauren Alkalien umd des metallischen Eisens nicht die kleinsten Metalltheilchen aus dem Kupferkies gewinnen. Ich glühete in einem mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel, bei einer Hitze von 150 Pyrometergraden, das folgende Gemenge:

Schwefelkupfer	Cu S	1 Atom	9,92	13,31,
Metallisches Eisen	Fe	½ -	3,39	

woraus einen Theils Schwefeleisen (Schwefelkies) Fe S_2 und andern Theils metallisches Kupfer erfolgen musste, wenn die Zersetzung möglich war.

Der König wog . . . . . 13,25.

Er bestand 1) aus einem spröden Stein, schwach magnetisch, von schöner dunkelrother Farbe, metallisch glänzend, fein körnig, eben und desshalb sehr schwefelkupferhaltig; 2) aus einem spröden Metallkorne, welches aus zwei übereinander liegenden Theilen bestand, von denen der obere, welcher mit dem Stein in Berührung stand und nicht gänzlich davon getrennt werden konnte, weiss und eisenhaltig, der untere roth und kupferhaltig war. Uebrigens waren beide sehr unrein. Kupfer und Eisen haben sich daher wegen ihrer geringen gegenseitigen Verwandtschaft von einander geschieden und ein jedes hat sich nach seinem verschiedenen specifischen Gewicht abgesetzt.

Das metallische Korn wog	5,45	13,35.
Es bleibt daher für den Stein	7,90	

Das ursprüngliche Gemenge Cu S + ½ F = 6 Cu + 3 Fe + 6 S hat daher gegeben:

Metall. Stein.
(2 Cu + 2 Fe) + (4 Cu S + Fe S_2)

welche Formel entspricht:

Metall	Kupfer . 2,64	4,90		
	Eisen . 2,26			
Stein	Schwefelkupfer 6,61	8,41		13,31,
	Schwefeleisen 1,80			

Mengen, die sehr wenig von denen verschieden sind, welche man durch die Probe erhalten hat, besonders wenn man berücksichtigt, dass das Schwefeleisen und Schwefelkupfer, indem sie sich durch die Einwirkung des Kohlenstaubes, mit welchem der Tiegel ausgefüttert, reducirten, das Metall auf Kosten des Steins vermehren mussten, und dass man auch letztern von dem untern Theil des Königs nicht gänzlich trennen konnte.

Die Formel 4 Cu S + Fe S_2 des Steins zeigt uns, dass der Schwefel mehr mit dem Kupfer in Verbindung geblieben und dass folglich seine Affinität zu demselben vorherrschend ist.

Bei einem zweiten, unter denselben Umständen gemachten Versuch, habe ich mit einem fast umgekehrten Verhältniss operirt, d. h. mit

Schwefeleisen Fe S_2 .	1 Atom.	10,80	17,81
Metall. Kupfer Cu ..	1 -	7,91	
Die ganze Masse wog nach der Operation			18,85
folglich fand eine Gewichtsvermehrung von			0,14

statt.

Das erhaltene Product bestand aus zwei Theilen, nämlich:

1) Aus sehr vielem Stein, der weit mehr das Gelb des Schwefeleisens als der vorhergehende hatte und wog 15,55

2) Aus einem König von grauem sprödem Roheisen, welches stark magnetisch war u. keine sichtbaren Spuren von Kupfer zeigte 3,30

} 18,85

Das Kupfer ist daher vollständig geschwefelt, ein Theil des Eisens reducirt und die nach dieser neuen Verbindung modificirte ursprüngliche Formel giebt:

Stein. König.

(Cu S + ½ Fe_2) + (½ Fe),

Stein	Cu S = 9,92	 15,32	18,71.
	½ Fe S_2 = 5,40		
Metall ½ Fe = ...		3,39	

Das Schwefeleisen hat eine grosse Tendenz sich mit dem Schwefelkupfer in sehr verschiedenen Verhältnissen zu verei-

nigen; die folgenden Gemenge in Kohlentiegeln der Hitze von 150° Pyr. ausgesetzt:

$Fe\,S_2$.	1 Atom	10,80	. .	1 Atom	10,80	. .	2 Atome	21,60
Cu S.	2 Atome	19,85	. .	1 -	9,92	. .	1 -	9,92
	Summen	30,65			20,72			31,52
gaben Könige, welche wogen		30,70			20,75			31,50.

Diese Könige waren sehr gleichartig und glichen verschiedenen Abänderungen des Buntkupfererzes.

Er ist um so spröder, hellrother und mehr ins Gelbe sich ziehend, jemehr Schwefeleisen er enthält; im Allgemeinen theilt das Eisen diesen Steinen einen körnigen und blättrigen Bruch mit, während ihnen das Schwefelkupfer einen dichten Bruch und eine mehr violette Farbe giebt.

Man bemerkt bei den meisten dieser Resultate eine Gewichtszunahme, die jedoch wegen ihrer Verschiedenheit nur zufällig ist; da jedoch bei starkem Eisengehalt ein Gewichtsverlust stattfindet, wie man es bei dem letzten Gemenge sieht, so ist es wahrscheinlich, dass diess von der Einwirkung des Kohlenstoffes herrührt, und ich bin um so mehr zu dieser Annahme geneigt, da, nachdem ich die Probe von Neuem einer sehr starken Hitze unterworfen hatte, so dass der Tiegel weich zu werden begann,

sein Gewicht sich reducirt hatte auf	30,20	31,52.
woraus folgt, dass der Verlust betrug	1,32	

Die Verflüchtigung des Schwefels zeigte sich durch kleine Kupferfäden, die sich auf der Oberfläche ausgeschieden hatten (denn das Metall hat keine Tendenz mit dem Schwefelkupfer vereinigt zu bleiben), so wie auch durch die starke Einwirkung auf die Magnetnadel.

Seit langer Zeit weiss man, dass Kupfer den Bleiglanz reducirt; allein stets nimmt man an, dass diess unvollkommen geschehe und dass sich ein Theil des Kupfers mit dem Blei vereinige; dennoch berechtigt die geringe Affinität der beiden Metalle zu einander zu der Annahme, dass die Reduction, bei Berücksichtigung der gehörigen Vorsichtsmaassregeln, dadurch eben so gut, als mittelst des Eisens erfolgen müsse. Ich machte daher folgende Beschickungen, die in einem gewöhnlichen Tiegel der Hitze von 50° Pyr. ausgesetzt wurden.

Metallisches Kupfer	1 Atom	23,73	.	2 Atome	47,48
Bleiglanz	1 -	89,73	.	1 Atom	89,73
Summen		113,46	. . . .		137,21
Erfolgtes Blei . .		35,00	. . . .		70,50
Wesshalb Stein . .		70,46	. . . .		66,71

Im erstern Falle habe ich ohngefähr die Hälfte des in dem Sulphuret enthaltenen Bleies gewonnen weil in der bemerkten Temperatur 1 Atom Kupfer nur 1 Atom Schwefel aufnimmt und die Formel wird daher:

$$\underset{\text{Stein.}}{(Cu\,S + \tfrac{1}{2}\,Pb\,S_2)} + \underset{\text{Metall.}}{(\tfrac{1}{2}\,Pb)},$$

welcher correspondirt,

metallisches Blei . .	½ Atom	3882	.	3882	11343
Schwefelkupfer . . .	1 -	2976	} 7461		
Schwefelblei . . .	½ -	4485			

Der Stein war sehr blättrig, mit spiegelnden Flächen wie ein Bleiglanz, aber weit schwärzer, und er hatte alle Charaktere eines doppelten Sulphurets.

Im zweiten Falle habe ich alles in dem Bleiglanz enthaltene Blei, oder das Doppelte von der vorhergehenden Quantität erlangt und der Verlust rührt in dem einen, so wie in dem andern Falle nur von der sehr bedeutenden Verflüchtigung her, denn bei jedesmaliger Oeffnung des Tiegels entwickelte sich eine starke bläulichweisse Flamme.

Der Stein hatte alle Kennzeichen des reinen Schwefelkupfers und man fand am untern Theile des Bleikönigs nur wenige Kupferkörnchen.

Um genaue Resultate zu erlangen, braucht man nur den Tiegel sehr langsam erkalten zu lassen, indem alsdann eine möglichst vollständige Scheidung der Metalle von den Sulphureten erfolgt.

Die Metallurgen haben auf diese Eigenschaft des Kupfers verschiedene Hüttenprocesse gegründet; so erhält man von kupferhaltigem Bleiglanz zuvörderst Bleistein, in welchem nach wiederholtem Durchschmelzen (Durchstechen) das Schwefelkupfer immer mehr angereichert wird, so dass diess endlich auf Kupfer verschmolzen wird.

Zu Schemnitz in Ungarn wendete man schon seit den Zeiten von Jars und Duhamel einen Gold- und Silberscheidungs-

process mit Kupferstein an, welcher auf dieselben Affinitätsgesetze gegründet und der sehr einfach und wenig kostbar war (die sogenannte *Eintränkarbeit*). Der bei dem Verschmelzen der Kiese erfolgte Kupferstein wurde mit Glätte in einem Krummofen durchgesetzt. Das metallische Gold konnte sich nicht mit dem Schwefel und folglich auch nicht mit dem Schwefelkupfer verbinden, sondern es musste sich in dem metallischen Blei concentriren.

Offenbar wäre aber der Process weit von der Vollkommenheit entfernt gewesen, wenn das Schwefelkupfer Schwefel an das Blei abgetreten hätte.

Wir können aus diesen verschiedenen Beobachtungen folgern, dass das Kupfer ein vortreffliches Entschwefelungsmittel für den Bleiglanz sei, und dass, wenn man es nicht anwendet, diess nur in dem hohen Preise des Kupfers und darin seinen Grund hat, dass sich sein Ueberschuss in Folge einer unvollständigen Reduction mit dem Blei verbindet.

2) *Schwefeleisen.*

Das Eisen verhält sich zum Bleiglanz wie das Kupfer; allein da sein Sulphuret mehr Schwefel enthält, so ist seine Anwendung weit vortheilhafter; auch ist es schon sehr früh zu diesem Zweck gebraucht worden, und die Erfahrung hat gezeigt, dass ohngefähr 0,25 metallisches Eisen hinlänglich sind, oder dass man 1 Atom Bleiglanz für 1 Atom metallisches Eisen, d. h. genau 0,22 dieses letztern Metalles anwenden muss. Das Product ist einerseits Schwefeleisen $Fe S_2$ und andererseits ohngefähr 80 Procent metallisches Blei; der Verlust besteht in der Verflüchtigung und in einem geringen Eindringen des Bleies in den Stein.

Wendet man nur die Hälfte des erforderlichen Eisens an, wie bei der folgenden, in einer Hitze von 50° Pyr. behandelten Beschickung:

Schwefelblei . .	2 Atome	59,82	66,60;
metallisches Eisen	1 –	6,78	

so erhält man ein sehr sprödes, von dem Stein durchdrungenes Blei, welches sich sehr schwer von jenem trennen lässt,

sein Gewicht beträgt .	21,40	66,60;
wesshalb das des Steins .	45,20	

d. h. man erhält ohngefähr die Hälfte von dem in dem Bleiglanz enthaltenen Blei, und der Stein besteht aus einem Doppelsulphuret beider Metalle, wie wir es schon bei dem Kupfer bemerkt haben. Der Stein ist in diesem Falle porös, gleicht kleinblättrigem Bleiglanz, jedoch zieht sich die Farbe etwas ins Röthliche, er ist etwas magnetisch und hat, wie der Bleiglanz, die Eigenschaft, durch die Thontiegel zu dringen, ohne sich mit diesen zu vereinigen, eine Eigenschaft, die wesentlich für das Schwefelblei ist und welche das Schwefeleisen nicht zu besitzen scheint.

Vergleicht man die wirklichen Resultate mit den aus der Berechnung der Formel erfolgenden:

	Metall.		Stein.		
$2\,Pb\,S_3 + Fe = (Pb) +$			$(Pb\,S_2 + Fe\,S_2)$		
Metallisches Blei . . .			25,89	25,89	66,60;
Schwefelblei . .	1 Atom		29,91	40,71	
Schwefeleisen .	1	–	10,80		

so sieht man, dass der Stein eine bedeutende Menge metallisches Blei durch Einränken zurückbehalten musste. Diess ist auch überall bei dem Bleischmelzen mittelst der sogenannten Niederschlagsarbeit der Fall; denn wenn man nach dem Abstich die Oberfläche des Metalles erstarren lässt, so kann man eine kreisförmige Scheibe davon abheben, die eine verschiedene Stärke hat und die im Allgemeinen aus einem Doppelsulphuret besteht. Stellt man diese Scheiben, während sie noch rothglühend sind, senkrecht auf ihren Durchmesser, so fliesst das metallische Blei, welches sie enthalten, ab, als wenn sie gesaigert würden; allein der grösste Theil wird auf seinem Wege wiederum von dem Stein absorbirt, so dass man nur geringe Mengen von dem Metall gewinnt. Da dieser aus dem doppelten Eisen- und Bleisulphuret bestehende Stein sehr porös ist, so erklärt sich durch diese Textur zum Theil ihre Einwirkung auf das metallische Eisen, eine Einwirkung, die viel von der Capillarität abhängen würde. Wir werden später eine andere Ursache dieser Erscheinung kennen lernen.

Bei einem zweiten Versuche habe ich dieselbe Beschickung in einer hohen Temperatur in einem, mit Kohle ausgefütterten, Tiegel behandelt.

Der geschmeidige König wog 27,70
Der Stein . . . . . 25,40 } 53,10 } 66,60.
Die Verflüchtigung beträgt demnach 13,50 }

Die Beschickung 2 Pb S_2 + Fe ist daher in 3 Theile zersetzt.

Metall. Stein. Verflüchtigung.

(Pb) + (Fe S_2 + ½ Pb S_2) + (½ Pb S_2),

welches giebt

Metall . . . Pb = 25,89 . . 25,89
Stein { ½ Pb S_2 = 14,95 } . . 25,75 } 66,59.
{ Fe S_2 = 10,80 }
Verflüchtigung ½ Pb S_2 = 14,95 . . 14,95

Nach der Berechnung ist daher der Theil des reducirten Bleies viel geringer, als in der Wirklichkeit. Ich habe schon ein gleiches Resultat bei meinen Untersuchungen über die Verflüchtigung des Bleiglanzes wahrgenommen; es kann grösstentheils daher rühren, dass sich der Bleiglanz, in Folge der Zersetzung, welche er in dieser hohen Temperatur erleidet, zum Theil zu metallischem Blei reducirt hat.

Wendete man statt eines vollkommenen Gemenges mit Eisenfeilspänen kleine Nägel an,

so könnte sich die Verdunstung vermehren bis auf . 23,00
das Bleiquantum würde nicht viel weniger betragen als 25,20 } 66,60.
der Stein würde aber nur wiegen 18,40

Stellt man diese verschiedenen Beobachtungen zusammen, so wird man begreifen, welche Umstände man bei der Zugutemachung des Bleiglanzes mittelst des Eisens zu berücksichtigen hat. So ist ein rascher Betrieb des Ofens unerlässlich, um den Verlust durch Verflüchtigung soviel als möglich zu vermindern. Ein solcher Gang wird in einem hohen Grade durch einen bedeutenden Zuschlag von Eisenfrischschlacken veranlasst, deren Anwendung hier um so vortheilhafter ist, da sie nicht allein wegen ihrer Leichtflüssigkeit einen schnellen Gichtenwechsel veranlassen, sondern weil auch ein Theil des darin enthaltenen Oxyds, der durch den Schwefel und die Kohle reducirt worden, zur Entschwefelung beiträgt.

Das Eisen muss so viel als thunlich in einem kleinen Volum angewendet, es muss — wie es auch gewöhnlich geschieht — granulirt werden, damit ein vollständiges Gemenge entsteht und recht viele Berührungspuncte des Eisens und

des Bleiglanzes entstehen. Eine hohe Temperatur befördert die Zersetzung sehr, wahrscheinlich weil sie allein schon hinreichend ist, um das Schwefelblei zu zersetzen und weil bei Behandlung von Massen diese Einwirkung wesentlich wird. So hat man z. B. zu Tarnowitz mit den reinsten Erzen keine guten Resultate im Krummofen erlangt, als man Koaks statt Holzkohlen anwendete und eben so wenig beim Verschmelzen der etwas unreinern Erze im Halbhohofen. Zu Pont-Gibaud konnte ich bei der Zugutemachung sehr blende- und kiesreicher Schliche nur dann bleifreien Stein bei Koaks erlangen, wenn ich Oefen der letztern Art anwendete. Endlich hat auch die Reinheit der Erze einen grossen Einfluss auf das gute Gelingen des Processes. Enthalten sie Kiese und andere Sulphurete, so wird das Verhältniss des Steins erhöhet, der immer eine gewisse Quantität Blei aufnimmt und jeder Verlust wird bei der Zugutemachung grosser Quantitäten bedeutend.

Diese Sulphurete treten übrigens zuweilen unter gewissen Einflüssen, wie z. B. unter vereinigter Einwirkung des Sauerstoffes und der Kieselerde, einen Theil ihres Schwefels an das Blei ab, welches sehr wenig oxydirbar ist, und veranlassen, dass es der Stein aufnimmt, obgleich es unmittelbar weniger Affinität zu dem Schwefel hat, als diese fremdartigen Metalle.

Wendet man ein stärkeres Verhältniss von Eisen an, als das zur Zersetzung des Bleiglanzes erforderliche, z. B. wenn man bei 50° Pyr. behandelt:

Metallisches Eisen	2 Atome 40,68	130,68,
Bleiglanz	1 Atom 90,00	

so erhält man eine flüssige Materie und, wie sich auch erwarten liess, eben so viel Blei, als bei einer gehörigen Beschickung von 1 Atom für jede Substanz. Die Menge des Steins ist sehr bedeutend, ohne dass eine Ausscheidung des Eisens stattfindet, wesshalb man glauben könnte, es gebe ein Subsulphuret des Eisens Fe S, besonders dem homogenen Ansehn nach; auch ist er sehr magnetisch. Zerreibt man aber den Stein in einem Mörser, so erhält man ein staubartiges Pulver und kleine, geschmeidige und weisse metallische Körper, die nichts als der Ueberschuss von Eisen sind, welche mechanisch in dem Stein zurückgehalten worden sind, ohne geschmolzen zu sein. Man

hat davon im Kohlentiegel bei 150 Pyrometergraden behandelt 20,00
die einen sehr gut geschmolzenen König hervorgebracht haben, wiegend 18,00
desshalb Verlust mittelst Verflüchtigung 2,00.

Dieser König bestand aus einem eisenhaltigen, messinggelben und wie reines Schwefeleisen Fe S_2 körnigen Stein und an seiner Basis hatte sich weisses, sehr sprödes Roheisen gesammelt, welches ich nicht gehörig trennen konnte, um sein Gewicht zu bestimmen. Es war das überschüssige Eisen, welches sich vom Anfang an nicht verbunden hatte; endlich war das Ganze von einer sehr dünnen Lage von geschmeidigem Blei umgeben, welche nur aus dem Theil des Metalls bestehen konnte, welcher von dem Stein aufgenommen worden war.

Es ist daher eine gewisse Temperatur erforderlich, damit sich das metallische Eisen aus seinem Sulphuret, in welchem es nur eingesprengt ist, trennen kann. Um diese Bemerkung zu bestätigen, erhitzte ich in einem mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel, bei 140° Pyr. die folgende Beschickung:

Schwefeleisen Fe S_2 1 At. . .	10,80	17,58
Eisen Fe . . 1 - . .	6,78	
Der erfolgte König wog		17,75
wesshalb eine Gewichtsvermehrung von stattfand. .		0,17

Der König war bronzefarben, gleichartig, magnetisch, blasig und die Blasenräume waren mit Krystallen besetzt, welche kleine, in einander gedrängte Tetraëder zu sein schienen. Das metallische Eisen hatte sich aber noch nicht abgeschieden, indem man es, nachdem die Masse pulverisirt worden, in kleinen Körnern eingesprengt finden konnte.

Ein anderes, dem vorigen ähnliches Gemenge, welches einer Hitze ausgesetzt wurde, in welcher der Tiegel weich zu werden begann, gab einen König,

welcher wog		17,90.
Er bestand aus weissem sprödem Roheisen .	5,12	17,90.
aus Stein	12,78	

Es fand also eine Gewichtsvermehrung statt von 0,32, welches, wie in dem vorhergehenden Falle, nur von einer Verbindung der Kohle mit dem freien Eisen herrühren kann.

Die Versuche zeigen, dass da, wo Kohle und eine hin-

längliche Temperatur vorhanden ist, kein Eisensulphuret existiren könne.

Es scheint mir daher, dass die von Bredberg unter den Producten von der Behandlung verschiedener Erze aufgefundenen Subsulphurete nichts anders als solche Könige sind, die man im Hüttenwesen Wölfe oder Sauen nennt und in denen ich zuweilen ein Gemenge von sprödem Roheisen und von unvollkommenem Stabeisen gefunden habe, die auf eine ähnliche Weise mit Schwefeleisen imprägnirt sind, wie man es oben sah, ohne dass man aus diesen geringen Quantitäten Schwefel das Vorhandensein von metallischen Subsulphureten folgern darf, die ähnlich denen sind, welche Arfvedson erzeugte, indem er mehre Eisensulphate mit Wasserstoff reducirte.

Die Kohle reducirt das Schwefeleisen Fe S_2 mit Hülfe einer passenden Temperatur.

Werden demnach Schwefeleisen . . .	10,08
in einem Kohlentiegel einer Hitze von 150° Pyr. ausgesetzt, so erhält man einen König von . .	10,26
daher Verlust	0,54
Derselbe König wurde ein zweites Mal derselben Probe unterworfen und man erhielt dabei . .	10,02
man hat daher einen neuen Verlust . . .	0,24
und der ganze Verlust beträgt	0,78

Was aber endlich bemerkenswerth ist und was übrigens den Beweis liefert, dass der Verlust nur dem Schwefel zugeschrieben werden kann, ist, dass das Sulphuret anfänglich, wie bei allen gehörig präparirten Protosulphureten, nicht magnetisch war, diese Eigenschaft aber nach den Operationen im hohen Grade erlangt. Es hatte sich daher freies Eisen gebildet, welches dem Sulphuret eingemengt blieb, da seine geringe Quantität die Abscheidung hinderte. Nach Karsten (Handbuch der Eisenhüttenkunde §. 199. etc.) erleidet das mehre Stunden hintereinander mit Kohle der stärksten Weissglühhitze ausgesetzte Schwefeleisen keine wesentlichen Veränderungen, absorbirt nur eine geringe Menge von Kohle und wird spröder. Dieses Resultat ist, wie man einsehen wird, dem obigen geradezu entgegen und da das Atomgewicht des Kohlenstoffes dreimal geringer als das des Schwefels ist, so folgt daraus, dass in dem Maasse als ein Atom des erstern 1 Atom des

zweiten vertreibt, die ganze Masse einen merklichen Verlust erleiden muss.

3) Schwefelzinn.

Dieses Sulphuret ist sehr schwer hervorzubringen, indem man den Schwefel und das Zinn unmittelbar verbindet; denn die Entwickelung des Wärmestoffes ist von der Art, dass sich der grössere Theil des Schwefels verflüchtigt und es bleibt eine geschmeidige Masse, die sich in eckige Bruchstücke theilt, die nichts weiter als metallisches Zinn sind, die durch grosse Blätter von einem bläulichschwarzen und spröden Sulphuret getheilt werden, ohne dass man daraus eine Verbindung zwischen dem Sulphuret und dem Metall folgern könnte.

Die folgenden Versuche zeigen uns, wie man sie leicht auf dem trocknen Wege erhalten kann.

Metallisches Zinn	1	Atom	44,10	.	1	Atom	44,10
Schwefelblei .	1	-	89,73	.	½	-	44,86
			133,83				88,96

Das erste Gemenge wurde bei 50 Pyrometergraden geschmolzen, wobei es eine bläuliche Flamme entwickelte und bei einer langsamen Abkühlung hatte es durch seine Krystallisation so an Volum zugenommen, dass es den Tiegel zersprengte. Man fand einen aus zwei Theilen bestehenden König; der obere, in grossen, metallischen, sehr glänzenden dunkelgrauen oder schwarzen Blättern krystallisirt, die sich nicht mit dem Messer schneiden lassen; der andere untere Theil war durch einen Theil von dem obern Sulphuret, welches sich darin aufgelöst hatte, in eckige Theile getheilt, wie es der Fall bei dem Zinnsulphuret ist. Dieser untere Theil des Königs liess sich sehr gut mit dem Messer schneiden, war silberweiss und verhielt sich bei den Versuchen wie eine Legirung von Blei und Zinn.

Der untere Theil wog . . .	64,00	133,83.
und desshalb der Stein . . .	69,83	

Nimmt man nun an, dass letzterer aus ½ Atom Blei und ½ Atom Zinn besteht, so erhält man die Formel:

König. Stein.

$$(\tfrac{1}{2}\,Pb + \tfrac{1}{2}\,Sn) + (\tfrac{1}{2}\,Pb\,S_2 + \tfrac{1}{2}\,Sn\,S_2),$$

die sich hinlänglich der Wirklichkeit nähert, denn in Zahlen giebt sie:

für die Legirung	metallisches Zinn	22,05	60,88	138,82,
	- - Blei	38,83		
für den Stein	Schwefelblei .	44,86	72,94	
	Schwefelzinn .	28,08		

Mengen, die sehr gut mit den bei den Versuchen erhaltenen übereinstimmen, besonders wenn man das bedeutende Eintränken des Schwefels, welches bei der Legirung stattfindet, berücksichtigt.

Der Schwefel vertheilt sich daher gleichmässig zwischen dem Blei und dem Zinn, obgleich die Affinität dieses letztern überwiegend ist, weil man bei dem 2ten Versuch, der 2 Atome Zinn gegen 1 Atom Schwefelblei enthielt, ein Totalgewicht von 86,00 erhielt, bestehend aus

Metall	59,00	86,00	88,96,
Stein	27,00		
wesshalb die Verflüchtigung betrug		2,96	

oder

1 Atom metallisches Zinn	= 22,05	60,88	88,96.
1 - - Blei	= 38,83		
1 - Schwefelzinn	= 28,08	28,08	

Woraus folgt, dass der Bleiglanz durch die beiden Atome Zinn gänzlich entschwefelt worden ist, dass sich bei beiden Versuchen eine gleiche Legirung von den beiden Metallen bildet und dass, wenn man Bleiglanz mit einem Ueberschuss von Zinn behandelt, man Schwefelzinn erhält.

Berthier hat das Zinn aus seiner Legirung mit dem Eisen mittelst Kiesen zu trennen gesucht, hat aber nur doppelte Sulphurete erhalten. Ich war der Meinung, dass, wenn man mit Hülfe des Bleies die Affinität des Schwefelzinnes zu dem Schwefeleisen theilte und diess letztere Metall nur durch den, in einem gehörigen Verhältniss angewendeten, Bleiglanz schwefelte, das Gelingen sicher sein müsste. Da übrigens die erlangte Legirung eben so allgemein angewendet wird, als das reine Zinn, so brauchte man sie nur durch eine Saigerung zu reinigen.

Ich habe daher in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel eine Legirung, bestehend aus 1 Atom Zinn und 1 Atom Eisen, einer Hitze von 150° Pyr. ausgesetzt. Das erhaltene Metall liess sich pulverisiren. Dieser Legirung setzte ich 1 Atom Bleiglanz zu:

metallisches Eisen	6,78	
— Zinn	14,70	51,39
Schwefelblei	29,91	

und man erhielt, indem man wie bei einer Bleiprobe verfuhr, einen König, welcher 49,80 wog. Er bestand aus einer geschmeidigen

Legirung	35,20	
und aus Stein	14,60	49,80.
Die Verflüchtigung betrug		1,59
	Summa	51,39.

Die Reduction war daher nicht vollständig. Bei einem zweiten Versuch, bei welchem die drei Substanzen nur mit einander vermengt worden waren, gelangte ich fast zu demselben Resultat, und der Stein, welcher eine graue Farbe hatte, enthielt offenbar ein fremdartiges Sulphuret verbunden. In der Voraussetzung, dass dieser Mangel des Erfolgs von einer zu geringen Temperatur herrühre, mittelst welcher die Verbindung nicht zersetzt werden konnte, habe ich die Substanzen nochmals im Kohlentiegel bei 150° Pyr. behandelt und erhalten:

einen geschmeidigen König, welcher nur wog	34,20	
Stein	11,95	51,39.
wesshalb die Verflüchtigung betrug . .	5,24	

Das Gewicht des Steins war noch etwas zu hoch und es würde sich nur auf 10,80 erheben müssen.

Es scheint demnach immer eine starke Tendenz zur Verbindung zwischen den Sulphureten des Eisens und des Zinnes statt zu finden und das Gelingen dieses Prozesses würde, sollte man ihn im Grossen anwenden, sehr misslich sein. Um jedoch das zu beweisen, was ich über die Wahrscheinlichkeit des Erfolgs einer ähnlichen Zugutemachung bemerkt habe, werde ich folgende, auf der Hütte von Pont-Gibaud gemachte Beobachtung anführen.

Unter dem alten Eisen, welches zur Reduction des gerösteten, noch mehr oder weniger schwefelhaltigen, Schliechs angewendet wurde, fand sich einmal eine sehr bedeutende Menge Weissblech, die zu der Schmelzpost gesetzt wurde.

Das erfolgende Werkblei, welches der Treibarbeit unterworfen wurde, gab erst, wie gewöhnlich, Abstrich oder Oxysulphuret, nachdem derselbe aber abgezogen war, und vor der Erzeugung der Glätte bildete sich auf dem Bade eine unschmelz-

bare Schale, die mit einem Haken abgezogen in der Gestalt von sehr dünnen gelblichen Schuppen erschien. Sobald eine solche Schale abgehoben worden war, bildete sich sofort eine neue und man musste auf diese Weise mehre Stunden fortfahren, bis dass das Blei durch Oxydation alle diese fremdartigen Körper abgeschieden hatte. Einige Versuche überzeugten mich, dass diese Schuppen eine Verbindung von Zinn- und Bleioxyd seien, ähnlich der Zinnasche; es hatte sich demnach eine bedeutende Quantität Zinn mit dem Blei verbunden.

4) *Schwefelzink.*

Das Schwefelzink reducirt sich, wie die meisten metallischen Sulphurete, durch die Einwirkung der Kohle in einer hohen Temperatur.

1 Atom Schwefelzink	12,08
im Kohlentiegel der Schwefelhitze ausgesetzt, haben sich bei einer ersten Operation reducirt auf . . .	8,41
wesshalb die Verflüchtigung betrug	3,67
Derselbe König in einer fast gleichen Temperatur von Neuem behandelt, wog nur noch	5,45
es fand also eine neue Verflüchtigung statt von .	2,96
und der ganze Verlust beträgt daher . . .	6,63

oder fast ohngefähr die Hälfte von dem Gewicht der angewendeten Blende; allein das Sulphuret ist mir bei diesen Operationen stets identisch und schmelzbar erschienen; denn die Könige waren stets abgerundet, hatten aber wenig Zusammenhang, so dass bei diesen Zersetzungen wahrscheinlich eine Bildung von Kohlenschwefel und von metallischem Zink stattfindet, die beide flüchtig sind.

Die Zersetzung der Blende wird sehr durch das metallische Kupfer, Eisen und Zinn befördert, welches mich veranlasst hat, hier das Zink unmittelbar auf diese Metalle folgen zu lassen.

Schwefelzink	1 Atom 12,08	27,90
Metallisches Kupfer . . .	2 Atom 15,82	
haben einen König hervorgebracht,		
bestehend aus Stein	18,53	20,73
und aus sprödem und fahlem Kupfer . .	2,20	
Die Verflüchtigung hat daher betragen		7,17
		27,90

Der Stein bestand aus reinem Schwefelkupfer. Der kleine

Kupferkönig war entweder mit Zink oder mit Spuren von Eisen verbunden, welches letztere von der etwas eisenhaltigen Blende herrührte. Diese Umstände sind wahrscheinlich die Ursache, dass die Verflüchtigung nicht 8,06 betragen, wie es der Fall hätte sein müssen, wenn die Zersetzung vollständig gewesen wäre. Jedenfalls ist der Versuch hinreichend um zu zeigen, dass die Blende vollständig durch die Menge des Kupfers reducirt worden, welches nothwendig war, um allen Schwefel zu absorbiren und das Sulphuret Cu S zu bilden.

Herr Berthier hat diese Einwirkung des Kupfers schon bei der Zugutemachung des blendigen und kupfrigen Bleiglanzes wahrgenommen (Erdmann's Journal f. techn. u. ökon. Chemie, Bd. XIII. S. 229 ff.). Nachdem er die Rolle auseinander gesetzt hat, welche das Zink in verschiedenen Hütten spielt und bemerkt hat, dass er sich zu Pont-Gibaud in den Schlacken als Sulphuret concentrirt, sagt er: „Zu Holzappel sehen wir die entgegengesetzten Vorgänge stattfinden als zu Pont-Gibaud; der Stein enthält fast kein Zink, die Schlacken dagegen eine grosse Menge als Oxyd. Dieser Umstand hätte sich nicht à priori voraussehen lassen; er scheint auf der Gegenwart des Kupfers zu beruhen, dessen Oxyd leicht reducirbar ist und welches eine grosse Verwandtschaft zum Schwefel hat."

Das Eisen reducirt die Blende etwas schwieriger als das Kupfer und zwar, je nach der angewendeten Temperatur, auf eine sehr verschiedenartige Weise. So gab ein Gemenge von:

Schwefelzink	1 Atom	12,08	}	18,86
metall. Eisen	1 -	6,78	}	

im Kohlentiegel Hitzgraden ausgesetzt, die von ohngefähr 140° bis zu dem beginnenden Schmelzen des Tiegels stiegen, folgende Resultate:

	1.	2.
Könige	15,20	11,45
Verflüchtigung	3,66	7,41
	18,86	18,86

Im erstern Falle hatte der König wenig Zusammenhang, mit Ausnahme im Mittelpuncte, wo er geschmolzen war, ein krystallinisches Gefüge zeigte und eine braune Farbe hatte. Beim Zerreiben fand man selbst im Mittelpuncte metallische Kü-

gelchen von geschmeidigem Eisen; die Temperatur war daher nicht hinreichend.

Im zweiten Falle schien der König noch Lamellen von schwarzer, oder mit dem Eisensulphuret mechanisch verbundener Blende zurückzuhalten, denn die Masse war reines Schwefeleisen; eine höhere Temperatur hatte die Zersetzung vollendet. Wie bei dem Kupfer, jedoch in geringerem Verhältnisse, fand man kleine Körner von weissem Roheisen mit der Basis des Königs verbunden und mit einer dünnen Lage von Graphit umgeben. Diese Körner, die sich, wie man häufig auf der Oberfläche der Gänze sieht, durch Abkühlung abgesondert haben, unterstützt die Verbindung des überschüssigen Eisens in den Protosulphureten mit der Kohle, wie ich schon weiter oben festzustellen bemüht gewesen bin; und man sieht auch noch, welche geringe Tendenz das Eisen hat, in seinem Sulphuret aufgelöst zu bleiben.

Ein sehr grosser Ueberschuss von Eisen begünstigt die Entwickelung des Zinks; unterwirft man daher derselben Temperatur, wie bei dem letzten Versuch, ein Gemenge von

Schwefelzink . .	1 Atom	12,08	25,64
metallischem Eisen .	2 Atome	13,56	
Der ganze König wog			17,60
Die Verflüchtigung beträgt daher			8,04.

In diesem Falle hat sich daher alles Zink verflüchtigt und der König bestand wirklich aus einem messinggelben Stein, oder aus

Eisen-Protosulphuret, wiegend .	14,08	17,60.
aus einem König von weissem spröden Roheisen	3,52	

Ein Theil des Eisens war daher, wie gewöhnlich in allen andern Fällen, in dem Sulphuret eingetränkt, zurückgeblieben.

Eine starke Hitze ist wesentlich; eine geringere Temperatur hat zuweilen Verluste herbeigeführt, die nicht mehr als 6,14 betrugen, und das Schwefelzink war sichtbar in dem Stein eingesprengt.

Im Allgemeinen verbindet sich das Schwefelzink sehr gut mit dem Schwefeleisen. Ueberall findet man solche Gemenge in der Natur; sie sind es, welche die verschiedenen Blenden gelb braun roth oder schwarz färben, und zuweilen ent-

stehen selbst atomistische Verbindungen daraus, wie der *Marmatit* Boussingaults, dessen Zusammensetzung $Fe\,S_2 + 3\,Zn\,S_2$ ist, und die Blende von *Cogolin* im Var-Departement, welche Berthier analysirt hat und deren Formel $4\,Zn\,S_2 + Fe\,S_2$ ist. Auch ist es diese Verbindung von Schwefelzink und Schwefeleisen, welche die Auflösbarkeit der Blenden in der Salzsäure vermehrt, in welcher das reine Sulphuret fast unlöslich ist.

Ich habe auf dem trocknen Wege ähnliche Verbindungen hervorzubringen gesucht; die vorhergehenden sind zu wenig schmelzbar, wegen des Ueberschusses an Zink, damit das Gelingen vollständig sei, allein mit den Beschickungen:

Schwefeleisen	1 At.	10,80	2 At.	21,60	4 At.	21,60
Schwefelzink	1 -	12,08	1 -	12,08	1 -	6,04
Summen		22,88	. .	33,68	. .	27,64
Erfolgte Könige		20,10	. .	32,00	. .	26,40
Verflüchtigung		2,78	. .	1,68	. .	1,24

Man erhielt geschmolzene, homogene, blasige, mehr oder weniger zerreibliche und dunkelschwarze Könige, mit Ausnahme des letztern, der schon in das Gelbe des Schwefeleisens fällt. Die Verluste durch die Verflüchtigung erfolgen alle aus der Zersetzung eines kleinen Theils Blende durch die Kohle. Diese Verflüchtigung ist nach der Temperatur verschieden, oder vermindert sich vielmehr mit der Menge des Schwefeleisens, welches das Schwefelzink durch seine Affinität zurückhält.

Das Zinn entschwefelt die Blende ebenfalls; allein da diess Metall sehr leichtschmelzig ist, die Blende aber schwerschmelzig und eine sehr poröse Masse zurücklässt, so erlangt man kein passendes Resultat, wenn man die Blende nur mit Zinnspänen vermengt, weil das Metall sogleich auf den Boden des Tiegels sickert und sich daher der Einwirkung des Sulphurets entzieht. Man muss daher die Blende pulverisirt auf den Boden des Kohlenfutters von dem Tiegel setzen, sie ein wenig fest drücken und das Zinn darauf tragen. Auf diese Weise haben:

Schwefelzink	1 At.	12,08	26,78
metallisches Zinn	1 -	14,70	
einen König gegeben von			4,92
wesshalb die Verflüchtigung betrug			21,86

Der König ist nichts anderes als metallisches, mechanisch mit pulverisirter, nicht zersetzter Blende vermengtes Zinn, und es ist wahrscheinlich, dass eine etwas verlängerte Einwirkung eine völlige Zersetzung herbeigeführt haben würde. Sei dem nun übrigens wie ihm wolle, so muss sich alles Schwefelzinn mit dem metallischen Zink verflüchtigen, weil man nur schwache Spuren davon bemerkt und die Blende rein zu sein schien, so dass keine mögliche Verbindung zwischen diesen beiden Körpern vorhanden zu sein schien.

Die Einwirkung des Zinkes auf den Bleiglanz verdient um so mehr beachtet zu werden, weil diese bei den Substanzen zu jedem Augenblick zusammen in der Natur und bei den Hüttenprocessen vorkommen.

Bei einem ersten Versuch vermengte ich Späne von metallischem Zink mit Bleiglanz, und verfuhr wie bei einer gewöhnlichen Probe dieses Erzes mit Eisen.

Zink	1 Atom	24.18	114,18
Bleiglanz	1 –	90,00	

wurden nach und nach erhitzt, so dass die Reaction nicht augenblicklich stattfand. Bald färbte sich die Flamme des Ofens sehr schön grünlichblau, ein Zeichen, dass viel Zink verbrannt wurde. Der Rückstand von der Operation bestand aus einer zusammenhängenden, grauen, erdigen Masse, welche Streifen von unverändertem und durch Schmelzen zusammengebackenem Bleiglanz enthielt. Pulverisirt und wäscht man dieselbe, so erhält man einige Blättchen von geschmeidigem Blei, wesshalb denn die Reduction, in Folge der Verbrennung und Verflüchtigung des Zinks, sehr unvollständig gewesen ist.

Anstatt wie vorher zu verfahren, wollte ich mich eines gläsernen Kolbens bedienen, der aber unglücklicher Weise zu leicht schmolz, so dass ich bei der Temperatur des schmelzenden Glases oder bei beginnendem Rothglühen noch keine Reaction erhielt; die Materie war bloss etwas matt und schwärzlich geworden; allein da sich das Ganze mit Leichtigkeit in Salzsäure auflösen liess, so fand keine Bildung von Blende statt.

Um mich nun gegen alle Ursachen des Nichtgelingens sicher zu stellen, wendete ich einen mit Kohlenstaub ausgeschlagenen Tiegel an, auf dessen Boden ich sehr viel metallisches Zink in Stückchen brachte, nämlich:

Metallisches Zink .	4 Atome .	32,24	62,15.
darüber her, Bleiglanz	1 Atom .	29,91	

Das ganze wurde mit Kohlenstaub bedeckt, der Tiegel verkittet, nach und nach erhitzt und zuletzt einer bedeutenden Hitze ausgesetzt. Nachdem einige Zeit gefeuert worden war, zeigte sich die Verflüchtigung des Zinks und des Schwefelbleies durch eine schöne grünlichblaue Farbe, und nach der Beendigung der Operation fand man an dem Deckel eine starke Sublimation von Bleiglanz, der von dem Zink mit fortgerissen worden war. Der in dem Tiegel zurückgebliebene

König wog	27,00	62,15
woraus folgt, dass die Verflüchtigung betragen habe .	35,15	

und daher weit stärker als die Menge des angewendeten Zinks gewesen sei.

Der König bestand aus zwei Theilen: aus sehr vielen, flockigen oder rechteckig blättrigen, oder aus kleinen, sehr glänzenden, gelben und bräunlichen Krystallen bestehendem Schwefelzink und der andere aus metallischem Blei, welches körnig oder so mit dem Schwefelzink impregnirt war, dass es sich nicht vereinigen konnte.

Das Product konnte selbst nicht einmal annähernd bestimmt werden; allein nichts destoweniger ist es bestimmt, dass das Zink den Bleiglanz reducirt, und wenn es unvollkommen erfolgt, so rührt diess grösstentheils von der grossen Flüchtigkeit des Zinks her.

Verändert man den Apparat etwas, und lässt man das Zink in Dämpfen zwischen den Bleiglanz gelangen, so könnte man Krystalle von Schwefelzink bilden. Bis jetzt hat diess aber noch nicht gelingen wollen, wegen der Explosionen, welche das Zink, sobald es mit dem Schwefel oder mit Sulphureten in Berührung tritt, veranlasst, wie es mit denen des Quecksilbers und des Potassiums der Fall ist. Vielleicht würde es noch besser mit dem Quecksilber als mit dem Bleiglanz gelingen, wenn man das Schwefelquecksilber nach und nach durch das angegebene Verfahren zersetzte, statt plötzlich mittelst Schmelzung eines unmittelbaren Gemenges zu verfahren.

In den Oefen ist die Rolle des Zinks sehr verschieden, je nach den Körpern, mit denen er in Berührung kommt; ein

Ueberschuss von Sauerstoff reducirt es zu Oxyd und es geht als solches in die Schlacken über. Bei einem Ueberschuss von Schwefel und ohne Sauerstoff, wird es in den Zustand des Sulphurets zurückgeführt und verbindet sich mit dem Stein. Mit gewissen Verhältnissen von Schwefel und Sauerstoff bildet es ein Oxysulphuret von Zink, und concentrirt sich rings um die Form des Krummofens, wo es, in der hohen Temperatur dieses Theils des Ofens, in unschmelzbaren hexagenalen Prismen krystallisirt. Endlich wird es durch das Eisen und die Kohle reducirt und vereinigt sich alsdann in den kältesten Theilen des Ofens in kleinen metallischen Kügelchen, wenn es von Kohlenstaub umgeben ist, durch welchen die Luft nur dann erst dringen kann, wenn sie allen ihren Sauerstoff verloren hat. Ausserdem oxydirt er und bildet hauptsächlich rings um die Gichtöffnung jene Massen von mehr oder minder reinem schaligen Zinkoxyd, den sogenannten Ofenbruch.

Es ist immer von grosser Wichtigkeit zu untersuchen, wie sich die Sulphurete des Zinks und des Bleies zu einander verhielten. Diess ist der Gegenstand einer frühern Arbeit über die Verflüchtigung des Bleiglanzes gewesen, und ich habe gefunden, dass diese Substanzen keine gegenseitige Affinität haben, so dass es nöthig ist, ein drittes Sulphuret, wie das des Eisens, als Mittel anzuwenden, um eine Verbindung zu bewirken. Folgende Beobachtungen bestätigen diess. Jene beiden Sulphurete kommen fast immer zusammen in der Natur vor; ihre Bildung auf den Gängen scheint gleichzeitig zu sein; allein ohnerachtet dieser Analogie in den Lagerungsverhältnissen, hat man niemals eine Verbindung zwischen beiden bemerkt, selbst nicht bei der genauesten Berührung.

So finden sich zu Katzenthal bei Weissenburg im Departement des Niederrheins, schalige, hohe Geoden, die aus abwechselnden Lagen von Blende und sehr dünnem Bleiglanz bestehen. Obgleich hier beide Sulphurete ganz gleichzeitig gebildet sind, so findet doch eine strenge Trennung zwischen beiden statt.

Verschiedene, metallisch glänzende Blenden verdanken ihr Ansehen den sehr kleinen, zwischen ihnen liegenden Bleiglanzkrystallen, so dass, wenn man das Mineral ritzt, man den Bleiglanz-Ueberzug zerreisst und das erdige Ansehn der Blende

zum Vorschein kommt. Durch Pulverisiren und sorgfältiges Waschen kann man die zusammen krystallisirten Körper von einander trennen.

Zu Bad Ems unweit Ehrenbreitstein finden sich Erze von so feinem Korn, dass die Masse dicht, homogen und ohne die geringste Spur von Theilbarkeit erscheint. Zerschlägt man sie in gewissen Richtungen und setzt man sie einem lebhaften Licht aus, so ist es leicht, die einzelnen und glänzenden Bleiglanzpuncte von den Resten der dichten und unregelmässig eingesprengten Blende zu unterscheiden, so dass es ganz unmöglich ist, eine Verbindung anzunehmen. Diess ist eins von den schlagendsten Beispielen, bei welchen man das Vorhandensein eines Doppelsulphurets annehmen könnte, wenn man sich lediglich auf die Analyse beschränkte und nicht auch eine sorgfältige mineralogische Untersuchung vornähme.

Ausser diesen Beispielen von einfacher mechanischer Aggregation durch die Krystallisation veranlasst, füge ich noch folgende chemische Beobachtungen hinzu:

Schmilzt man ein Gemenge von Blende und Bleiglanz in solchen Verhältnissen, dass dieser nicht durch die Porosität zurückgehalten wird, so trennt er sich nach und nach von der Blende und sickert durch den Tiegel. Diese Beobachtung hat Hr. Berthier gemacht.

Zu Holzappel und zu Pont-Gibaud, wo die Erze sehr zinkhaltig sind, fand ich, dass bei der Röstung der Stufferze in freien Haufen durch die starke Hitze, eine Schmelzung erfolgt, welche eine Bildung von grossen Massen von Bleiglanz veranlasst, in deren Innerm sich Kerne von blättriger Blende finden, die lediglich eine Veränderung der Farbe erlitten hat. Dieser Fall ist jedoch für eine Verbindung sehr günstig, wenn sie stattfinden könnte; die Hitze ist sehr stark, die Berührung dauert mehrere Wochen hinter einander und endlich hat man auch die Einwirkung grosser Massen, die oft auch einen Einfluss hat.

Schmilzt man die Oxyde der beiden Metalle mit Schwefelleber, so ist der Erfolg nicht besser. Nach der Auflösung des Schwefelpotassiums mit Wasser, bleibt eine braune, poröse und zerreibliche Masse zurück, die, mit einem Messer zerschnitten, Nester von Schwefelblei zeigt.

Dieser Mangel an Verwandtschaft ist der Zugutemachung der blendigen und kiesigen Bleierze sehr günstig, wie es gewöhnlich der Fall ist; denn wenn man diese Erze entweder in Haufen oder in Flammenöfen gehörig röstet, so oxydirt man sie grösstentheils; alsdann bildet das Eisen, dessen Affinität für den Sauerstoff überwiegend ist und welches sich auch mit der Kieselerde der Gangarten verbindet, sehr leichtflüssige Schlakken; das Zink, zu metallischen Dämpfen reducirt, dient zur Entschwefelung, wenigstens wenn nicht eine hinlängliche Quantität Kupfer vorhanden ist, welches eine noch geringere Affinität zum Sauerstoff und eine noch stärkere zum Schwefel hat. Das entstehende Schwefelzink wird in die Schlacken gezogen, ohne dass sich ein besonderer Stein bildet, und es bleibt ein, mehr oder weniger mit Schwefelblei eingetränktes Werkblei zurück, welches man unmittelbar vertreiben kann, um das Silber daraus zu gewinnen, während im entgegengesetzten Falle eine Verbindung zwischen dem Schwefelblei und Schwefelzink stattfinden würde. Es würde dann reineres Werkblei erfolgt sein; allein um das in dem doppelten Sulphuret vorhandene Metall darzustellen, war eine wiederholte Röstung und Verschmelzung des Steins erforderlich, welche Operationen langwierig, schwierig und kostbar sind und bei denen, ohnerachtet aller angewandten Sorgfalt, dennoch ein sehr bedeutender Bleiverlust durch die Verflüchtigung des Zinks stattfindet.

Eine interessante Frage blieb noch zu beantworten: Ist die sich in den Oefen bildende Blende, ohnerachtet ihrer Unschmelzbarkeit, in der noch flüssigen Schlacke aufgelöst oder nur mechanisch hinein geführt und darin enthalten.

Die folgenden Beobachtungen beweisen, dass das Erstere stattfinde. Wenn man nämlich aus dem Stichheerde eine Quantität flüssiger Schlacken schöpft und sie plötzlich erkalten lässt, so ist sie durchweg glasig; lässt man sie dagegen in dem Stichheerde langsam erkalten, so findet man in dem Bruche gewöhnlich zwei Theile. Der obere, welcher mit der Luft in Berührung gestanden und sich sehr langsam abgekühlt hat, ist krystallinisch; der untere dagegen, der noch flüssig war, als die Schlacke abgehoben wurde, erkaltete plötzlich, da er von den anliegenden Theilen keine Wärme mehr aufnehmen konnte und war ebenfalls glasig. Dieses Krystallisiren der Blende in

den Theilen, welche langsam erkalten, kann nur von einer wirklichen Schmelzung oder Auflösung herrühren, die auch ausserdem noch durch die Gleichartigkeit der glasigen Masse, bei plötzlicher Abkühlung, bewiesen wird.

Die relativen Dichtigkeiten des Sulphurets haben daher geringen Einfluss, weil sich ersteres, nach den günstigen Umständen seiner Concentration, bald auf dem Boden und bald auf der Oberfläche des Stichheerdes sammelt. Die zinkhaltigen Concretionen enthalten nach Berthier's Analyse 0,25, die Schlakken dagegen nur 0,09 — 0,10 Blende.

Im Allgemeinen kann man aus diesen Beobachtungen folgern, dass das Zink, welches die Hüttenleute als Begleiter des Bleies so sehr fürchten, bei einer zweckmässigen Behandlung durchaus keine wesentliche Unbequemlichkeit hat, als die Verflüchtigung, welche es in einem hohen Grade veranlasst; jedoch wird dieser Nachtheil ganz und gar durch den Vortheil ausgeglichen, dass es in gewissen Fällen ein gutes Entschwefelungsmittel ist, ohne dass es nöthig wäre, einen besondern Stein zu bilden.

Da es sehr schwierig ist, so gefährliche Versuche zu wiederholen, als die Verschmelzung sehr blendiger Beschickungen, so führen wir einige wirkliche Resultate an, welche dazu dienen können, den Hüttenmann auf die rechte Bahn zu leiten, indem sie die Grenzen angeben, welche die Blende der Schmelzbarkeit im Krummofen darbietet.

Bei einem zu Pont-Gibaud ausgeführtem Schmelzen machte man folgende Beschickung:

Reiches geröstetes Erz	4,55	Kilogr., enthalt. Blei		2,44
Blendiges — — —	3,90	. . . . .		1,23
Heerd aus dem Treibofen	1,10	. . . . .		66
Abstrich . . .	55	. . . . .		35
Altes Eisen . . .	50	. . . . .		—
Flussspath . . .	50	. . . . .		—
Gewöhnliche Schlacken	5,00	. . . . .		—
Summen	16,00			4,07

Der Ofengang war sehr schwierig; die Schlacken erfolgten in Zwischenräumen sehr flüssig, dann teigig und ein Theil bildete Concretionen (sogenannte Zinkkappen). Der Ofen verstopfte sich dergestalt mit bleiischem und zinkischem Ofenbruch, dass man ihn wenigstens viermals in zwölf Stunden als Staub

entfernen musste; ohne diese Vorsicht backten die Kohlen durch die metallischen Sublimate zusammen, wollten nicht mehr brennen und liessen die Luft nicht mehr durch, so dass alles Dampfen der Gicht und der ganze Schmelzprocess fast plötzlich aufhörten.

Nachdem der Ofen mehre Tage einen solchen Gang gehabt hatte, veränderte man die Beschickung auf folgende Weise:

Reiches geröstetes Erz	535 Kilogr.,	enthalt. Blei	294
Blendiges — — —	300		94
Heerd	110		66
Abstrich . . .	55		35
Altes Eisen . . .	50		—
Flussspath . . .	50		—
Gewöhnliche Schlacken	500		—
Summen	1600		489

Der Gang des Ofens wurde sogleich besser, jedoch hatten die Schlacken noch die Tendenz teigig und blasig zu werden und enthielten daher Eisenkörner.

Der Betrieb des Ofens war noch ganz gut, indem man $\frac{1}{3}$ der erstern Beschickung mit $\frac{2}{3}$ der zweiten vermengte, welches gab:

Reiches geröstetes Erz	505 Kilogr.	
Blendiges — —	330	-
Heerd	110	-
Abstrich . . .	55	-
Eisen	50	-
Flussspath . . .	50	-
Gewöhnliche Schlacken	500	-
Summen	1600	

Vergleicht man diese letztere Beschickung mit der erstern, so sieht man, dass dem Anschein nach sehr unbedeutende Veränderungen nothwendig sind, um grosse Veränderungen in dem Gange des Ofens zu veranlassen; ich habe eine solche durch Vermehrung oder Verminderung von 50 Kilogr. der blendigen und kiesigen Erze stets hervorgebracht.

Der Verlust an Blei ist jedoch nicht so bedeutend, als man es bei einem so fehlerhaften Gange erwarten könnte; denn von einem Totalgehalt von 9000 Kilogr. hat man unmittelbar 7089 Kilogr. und $\frac{1}{4}$ aus der Aufbereitung des Ofenbruchs und der Krätze gewonnen.

(Der Beschluss folgt.)

II.

Ueber die Einwirkung des Salzsäuregases auf Silber bei höherer Temperatur, und Beobachtungen über die Scheidung auf trockenem Wege,

von

BOUSSINGAULT.

(Annal. de Chimie et de Physique. Nov. 1833. p. 253.)

Unter der Benennung *Scheidung auf trockenem Wege* verstanden die älteren Chemiker die Operation, mittelst welcher durch fortgesetzte Cementation das Silber und andere mit Gold legirten Metalle beinahe vollständig von letzterem getrennt wurden. Diese Scheidungsart ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, und erst um das Jahr 1350 fing man in Europa an, das Verfahren mit Scheidewasser in Anwendung zu bringen. Aber wegen des ausserordentlich hohen Preises der Säuren waren lange Zeit bloss die Probirer im Stande, diese letztere Methode in ihren Laboratorien anzuwenden, und die Methoden auf trockenem Wege, z. B. die Behandlung mit Schwefelantimon, Aetzsublimat, die Cementation mit einem Gemenge von Thon und Salz wurden fortwährend zur Reinigung des Goldes angewendet.

Seitdem aber durch die Fortschritte der praktischen Chemie die Preise der Säuren so sehr gefallen sind, wurde bald auch im Grossen die Scheidung auf nassem Wege ausgeführt. Auch ist bekannt wie sehr die französischen Chemiker die Reinigungs-Methoden für Gold und Silber vervollkommnet haben, so dass in Europa die alten Verfahrungsweisen gar nicht mehr angewendet werden.

Die europäischen Künste verpflanzten sich auch nach Amerika zur Zeit seiner Entdeckung und sie sind daselbst so stationär geblieben, dass ich sogar noch letzthin in einigen Werkstätten die Scheidungsmethoden des Mittelalters anwenden sah. So wird selbst an sehr wichtigen Orten, wie in den Münzstätten von Nueva-Granada die Scheidung (el apartado) des

Silbers, welches im Minengold enthalten ist, auf trockenem Wege ausgeführt.

In der Münzstätte zu Santa Fé geschieht die Scheidung auf trockenem Wege oder die Cementation, jedesmal wenn das Minen-Gold vom dem damit verbundenen Silber getrennt werden soll. Letzteres befindet sich oft in sehr grosser Menge darin, und so erhält das Gold durch dieses Verfahren die gesetzlich vorgeschriebene Münzfeinheit.

Um das silberhaltige Gold zu cementiren, wird es gekörnt und in Töpfe von poröser Erde gesetzt. Das Cementpulver besteht aus 2 Thl. Ziegelmehl und 1 Thl. Seesalz. Auf den Boden des Gefässes kommt eine Lage Cementpulver und dann Goldgranalien; darauf wieder eine Lage Cementpulver, Gold, u. s. w. Die Cementlagen müssen ungefähr einen Zoll hoch sein; ein Cementirtopf kann ungefähr 10 bis 15 Pfund Gold fassen.

Der Ofen, in welchem die Cementation vor sich gehen soll, ist ein hohler Cylinder von 4½ Fuss Durchmesser und 9 Fuss Höhe; 3 Fuss über dem Boden desselben befindet sich ein Rost, um die Cementirtöpfe darauf zu setzen. Unten am Ofen, mit dem Boden in gleicher Ebene, ist eine Oeffnung angebracht, um das Brennmaterial einzubringen. Der Ofen hat weder Rost noch Rauchfang, und die Cementirtöpfe werden von oben eingesetzt und auch wieder herausgenommen.

Die Cementation dauert 24 bis 36 Stunden, je nach der Quantität Silber, die das Gold enthält. Die Töpfe werden in Rothglühhitze erhalten.

Nach Beendigung der Operation wird das Cement in Wasser gerührt und das zerkleinerte Gold durch Waschen davon getrennt. Es ist dann ungefähr 21 bis 22 karätig und wird in Barren gegossen, welche gewalzt werden können.

Das Cement wird zu einem feinen Teige geknetet, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Seesalz gemengt und dann mit Quecksilber incorporirt. Man nimmt dazu etwa 10mal soviel Quecksilber, als Silber im Cement enthalten ist. Die Amalgamation geschieht in grossen hölzernen Schalen bei 14° bis 18° und dauert 4 bis 5 Tage lang. Das im Cement enthaltene Chlorsilber wird durch das Quecksilber reducirt; durch die Einwirkung des Seesalzes amalgamirt sich das metallische Silber, und das

Chlorquecksilber wird mit den Unreinigkeiten weggelassen. Das so erhaltene Amalgam ist immer sehr trocken wegen der grossen Menge Chlorquecksilber, welche damit vermengt ist. Das daraus dargestellte Silber ist fast ganz rein und enthält nur einige Tausendstel Silber.

Bei der Cementation verwandelt sich das Silber in Chlorür durch die Einwirkung des trocknen Thons und Seesalzes; bis jetzt lässt sich aber noch nicht genügend erklären, welches die Ursachen dieser Verwandlung sind. Es sei dem aber wie ihm wolle, da das Verfahren mit ziemlich grobkörnigem silberhaltigen Golde glückte, so hoffte ich es ebenfalls mit Erfolg anzuwenden, um das Silber aus dem Goldstaube der aus dem Schwefelkies von Marmato gewaschen wird, auszuziehen.

Dieses Gold enthält gewöhnlich 0,06 Silber. Ehe ich den Versuch im Grossen anstellte, und, um denselben etwas zu modificiren, errichtete ich einen Ofen, der weniger Brennmaterial brauchte, und nahm, statt der gewöhnlichen zerbrechlichen Cementirtöpfe, Cornwall'sche Tiegel, welche nicht so leicht zerbrechen. Die Goldstaubmischung wurde nun mit dem Cement in den Tiegel gesetzt, diesen brachte ich in einen Ofen mit Dom, und heizte denselben 30 Stunden lang mit Holzkohle. Nach dieser Zeit fand ich, dass sich die Feinheit des Goldes nicht merklich vermehrt hatte, was mich sehr in Erstaunen setzte. Ich erhitzte dann den Goldstaub noch 72 Stunden lang, aber am Ende enthielt er dennoch beinahe noch ebensoviel Silber wie vorher. Mit einem Wort, alle Versuche mit guten Tiegeln schlugen fehl und, zur grössten Zufriedenheit der Arbeiter, musste ich wieder das alte Verfahren vornehmen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Zutritt der Luft eine nothwendige Bedingung für die Cementation ist; wenigstens lässt es sich nicht anders erklären, warum das Verfahren nur mit irdenen, schlecht gebrannten und porösen Gefässen gelingt, und nicht mit guten Tiegeln, welche beinahe undurchdringlich sind. Um mich ganz davon zu überzeugen, machte ich folgenden Versuch.

Ich nahm zwei Silberbleche, jedes ungefähr 24,6 Grän schwer; das eine setzte ich mitten in ein kleines Porcellangefäss, in welchem sich Cement, aus zerstossenem Ziegelstein und Seesalz, befand. Das Gefäss wurde nun in einen ausgefütter-

ten Tiegel gesetzt und mit einer dicken Schichte Kohlenpulver bedeckt; überhaupt bemühte ich mich soviel als möglich, das Metall vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Das andere Silberblech setzte ich mit dem Cement auf eine Kapelle, und diese unter die Muffel eines Probirofens. Auf diese Art konnte die Luft leicht hinzutreten. Das Feuer wurde 7 Stunden lang unterhalten.

Das im Tiegel eingeschlossene Blech hatte nicht merklich an Gewicht verloren, es wog noch 24,3 Gr.; das unter der Muffel befindliche Blech wog hingegen nur noch 9,5 Gr.; es hatte folglich 15,1 Gr. verloren; seine Oberfläche war stark zerfressen und das Cement voll von Chlorsilber.

Die Einwirkung der Luft war also deutlich zu sehen, nur war noch zu untersuchen, auf welche Art sie die Umwandlung des Silbers in Chlorür bewirken konnte. Zuerst untersuchte ich, ob das Seesalz für sich in der Rothglühhitze das Silber angreife. Es wurde daher wieder ein Silberblech auf eine Kapelle mit Seesalz unter die Muffel gesetzt, aber nach dreistündigem Erhitzen fand ich, dass es sich gar nicht verändert hatte. Während dieses Versuches hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie sehr die Flüchtigkeit des Chlornatriums durch einen sehr heissen Luftzug vermehrt wird. Kaum war das Salz auf der Kapelle, so fing es gewaltig an zu dampfen und war nach einiger Zeit ganz verschwunden. Die Gegenwart einer Erde ist also nothwendig, damit das Seesalz das Silber in Chlorür verwandle, und da der Thon, welcher zum Cement verwendet wird, aus Kieselerde und Thonerde besteht, so nahm ich mir vor, die Wirkungen dieser beiden Erden einzeln zu untersuchen.

Ich nahm zwei Silberbleche, jedes 6,5 Gr. schwer und setzte sie in verschiedene Kapellen. In die eine that ich ein Cement aus Kieselerde und Seesalz und in die andere eines aus Thonerde und Seesalz. Die Muffel des Ofens wurde stundenlang im Rothglühen erhalten. Das im Thonerde-Cement befindliche Silber verschwand gänzlich und das erkaltete Cement fand sich schwach zusammengesintert; es war von krystallinischer Beschaffenheit, und sein Geschmack nicht merklich salzig. Als ich es aus dem Ofen nahm, war es blendend weiss, färbte sich aber bald am Sonnenlichte dunkelviolett. Das im

Kiesel-Cement befindliche Silberblech wog noch 4 Gr.; auf seiner ganzen Oberfläche zeigte es eine krystallinische Struktur, und auf einigen Puncten bemerkte man einen olivengrünen fest anhängenden Glasüberzug. Der Theil des Cements, welcher mit dem Silber in Berührung gekommen war, zeigte eine dunkelbraune Farbe. Der Geschmack des Cements war nicht im geringsten salzig, und es war beinahe ganz verglast. Wahrscheinlich ist diese Verglasung daran Schuld, dass die Cementation im Kiesel-Cemete einen so schlechten Erfolg hatte.

Es ist bekannt, dass, bei höherer Temperatur, die Kieselerde durchaus keine Wirkung auf das Seesalz ausübt, wenn die Körper gehörig trocken sind. Ist hingegen Wasserdampf vorhanden, so wird dadurch, nach den interessanten Versuchen von Thénard und Gay-Lussac, die Einwirkung sogleich energischer; es entwickelt sich alsdann Salzsäuregas und kieselsaures Natron wird gebildet. Es ist klar, dass in den ebengenannten Versuchen wohl Wasserdampf muss vorhanden gewesen sein, da das Chlornatrium durch die Kieselerde verglast wurde. Wenn also die Luft durch die Muffel des Kupellirofens strömt, so muss sie eine, zur Einwirkung hinreichende Menge Wasserdampf mit sich führen. Bei der Cementation im Grossen, wie zu *Santa-Fé*, sind die zu cementirenden Erze immer von Wasserdämpfen umgeben, was bei der Verbrennung eines so wasserstoffhaltigen Körpers, wie das Holz, ganz natürlich ist.

Um nun zu beweisen, dass wirklich das in der Luft enthaltene Wasser oder das durch Verbrennen erzeugte, die Cementation befördert, stellte ich folgenden Versuch an. Ich legte ein Silberblech mit Cement umgeben in eine Porzellanröhre, und erhitzte dieselbe bis zum Rothglühen; dann liess ich einen sehr trockenen Luftstrom durchgehen und, wie sich erwarten liess, das Silber veränderte sich gar nicht.

Nun musste noch eine Schwierigkeit beseitigt werden. Wenn nämlich das Wasser wirklich, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Ursache der Einwirkung der Erden auf das Seesalz ist, so muss sich natürlich dabei salzsaures Gas entwickeln; da nun aber das Silber, wie wir oben gesehen haben, in Chlorür verwandelt wird, so führte diess auf die Vermuthung, dass die Salzsäure in der Rothglühhitze durch das Silber zer-

legt werde, obwohl gewöhnlich angenommen wird, dass die Salzsäure selbst bei höherer Temperatur nicht auf das Silber wirke.

In eine Porzellanröhre brachte ich ein spiralförmig gewundenes Silberblech und setzte dieselbe in einen Ofen. In das eine Ende der Röhre liess ich über Chlorcalcium getrocknetes*) salzsaures Gas einströmen, an dem andern Ende befestigte ich eine Röhre, welche unter einer mit Wasser gefüllten Glasglocke mündete. Das Blech wurde nun bis zum Rothglühen erhitzt, und es fing sich an Wasserstoff zu entwickeln. Diess hörte aber bald auf, und das Gas strömte dann durch, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Wasser in der Glasglocke reagirte sogleich sauer. Das Silberblech war, wie vorauszusehen, auf seiner Oberfläche ganz mit Chlorsilber überzogen, und es war offenbar, dass durch diesen Ueberzug das Metall vor dem weitern Angriff der Säure geschützt worden war.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde das Silberblech mit Thonerde umgeben, damit diese das Chlorsilber aufnehme. Dieser Versuch gelang nun weit besser als der erste, und ich konnte selbst einige Probirgläser mit dem sich entwickelnden Wasserstoff füllen. Das Gas entwickelte sich in kleinen Bläschen. Auch konnte man aus der stark sauren Reaction des Wassers in der Glasglocke schliessen, dass nur ganz wenig Salzsäure zersetzt worden war. Die Entwickelung des Wasserstoffs liess immer mehr und mehr nach und hörte endlich ganz auf. Das Silber war stark angegriffen, und das gebildete Chlorür nur in kleiner Menge von der Thonerde aufgenommen worden; das Metall war wieder von einer Chlorürschichte be-

*) In meinen ersten Versuchen unterliess ich, die Säure zu trocknen. Man machte mir aber die Bemerkung, dass das Silber, unter Einfluss der Salzsäure, wohl das Wasser zersetzen könnte, und somit liess ich in meinen spätern Versuchen die Säure über Chlorcalcium strömen. Es konnte aber auch noch sein, dass die Säure nicht vollständig durch das Chlorkalium getrocknet wurde; um mich nun davon zu überzeugen, verfuhr ich nach der Vorschrift von Thénard und Gay-Lussac und machte ein Gemenge von Salzsäure und Fluorborgas; die gemengten Gase behielten ihre Durchsichtigkeit, wodurch bewiesen wurde, dass auch nicht die geringste Spur Wasserdampf vorhanden war. Durch die geringste Luftblase, die ich in das Gemenge treten liess, bildete sich sogleich ein Nebel in der Glasglocke, was sehr die Wirksamkeit des Fluorbors zeigte.

deckt, woraus sich deutlich erklären liess, warum die Wasserstoffgasentwickelung schon vor der vollständigen Zersetzung des Silbers aufgehört hatte.

Ich machte einen neuen Versuch und setzte Seesalz zur Thonerde, worauf dann die Operation ohne Hinderniss vor sich ging. Das Wasserstoffgas entwickelte sich immer in sehr kleinen Bläschen, und der grösste Theil der Säure ging ohne Zersetzung über, wie im vorigen Versuche. Durch den Zusatz von Seesalz wurde die Absorption des Chlorsilbers durch die Thonerde ungemein befördert, und wahrscheinlich mag dieses von der Neigung der beiden Chlorüre, sich zu verbinden, herrühren. Dieses Doppel-Chlorür lässt sich selbst darstellen, wenn man Chlorsilber in schmelzendes Chlornatrium wirft; es wird bei dunklem Rothglühen fest, ist erkaltet glasartig, durchsichtig, schwach opalisirend; es besitzt einen salzigen, doch nicht metallischen Geschmack; es wird durch das Wasser zerlegt, und am Sonnenlichte violett.

Die Einwirkung der Salzsäure auf das Silber wurde nun folgendermaassen bestätigt. Ich setzte ein sehr dünngewalztes Silberblech, 13,3 Gr. schwer, auf eine Kapelle und brachte diese in einen Muffelofen. Eine Stunde lang liess ich salzsaures Gas darüber strömen, und während dieser Zeit erhoben sich immer weisse Nebel über der Kapelle. Nach der Operation wog das Blech nur noch 9,5 Gr.; seine Oberfläche war ganz schön matt und nicht die geringste Spur von Chlorür war auf der Kapelle zu sehen. Es war also sogleich bei seiner Bildung, auf der Oberfläche des Metalls, durch den beständigen Strom von Salzsäuregas fortgerissen worden.

Wegen der Eigenschaft des Silbers, bei höherer Temperatur Sauerstoff zu binden, liess sich voraussetzen, dass der Zutritt der Luft die Einwirkung der Säure auf das Silber bei der Cementation befördere. Ein zur Vergleichung angestellter Versuch, welchen ich mit zwei Silberblechen von ganz gleicher Oberfläche anstellte, zeigte aber, dass der Sauerstoff diese Einwirkung nicht merklich befördere.

Die Zerlegung der Salzsäure durch Silber ist mit der des Wassers durch Eisen analog. Das Silber bindet das Chlor des salzsauren Gases, so wie das Eisen den Sauerstoff des Wasserdampfes, und in beiden Fällen wird der Wasserstoff frei.

Umgekehrt werden aber auch beide Verbindungen, das Chlorsilber und das Eisenoxyd, durch den Wasserstoff reducirt, und es bilden sich dabei Salzsäure und Wasser.

Lässt man einen anhaltenden Strom von salzsaurem Gas über Silber streichen, so ist der sich entwickelnde Wasserstoff schon mit zu viel Salzsäure gemengt, als dass er auf das gebildete Chlorür einwirken könnte; dieses Gas wird übrigens schnell durch den beständigen Säurestrom aus dem Apparate verjagt. Reducirt man das Chlorsilber mittelst Wasserstoff, so findet das Umgekehrte statt; die gebildete Salzsäure verliert sich dann so zu sagen im Strome des Wasserstoffgases, und dann kann sie nicht mehr auf das schon reducirte Silber einwirken. Damit also die Salzsäure das Silber angreife, muss ein grosser Ueberschuss von Säure angewendet werden, um das Metall in Chlorür zu verwandeln; um dagegen das Chlorsilber zu reduciren, gebraucht man eine viel grössere Quantität Wasserstoff, als zur Verwandlung des Chlors in Salzsäure nöthig ist. Haben wir nun einmal das Factum der Zersetzung der Salzsäure durch Silber festgestellt, so lassen sich die Erscheinungen bei der Scheidung auf trockenem Wege leicht erklären. Der Thon des Cements wirkt, unter Einfluss des Wasserdampfes, auf das Seesalz; es entsteht Salzsäure, welche das Silber angreift und es in Chlorür verwandelt. Das Chlorsilber verbindet sich dann wahrscheinlich mit dem Seesalz, bildet ein Doppelchlorür, welches in die Masse des Cements eindringt, so dass die Oberfläche des Silbers ganz blank bleibt. Dadurch kann die gebildete Säure unaufhörlich auf das Metall einwirken, bis es sich endlich ganz in Chlorür verwandelt hat.

III.

Ueber das Bleisuboxyd,

von

BOUSSINGAULT.

(Annales de Chimie et de Physique. Nov. 1833. p. 264.)

Dulong unterwarf kleesaures Bleioxyd der trockenen Destillation und erhielt dabei einen schwarzen, pulverigen Rück-

stand, den er als eine niedrigere Oxydationsstufe des Bleies, als das Bleioxyd ist, betrachtete. Berzelius aber meint, dass dieses neue Oxyd jedesmal entsteht, wenn man metallisches Blei der Luft aussetzt. Das Dasein dieses Suboxyds wird jedoch noch von vielen Chemikern bezweifelt, und ich erinnere mich nicht, ob dessen Zusammensetzung schon bestimmt ist. In meinen Untersuchungen über die Super- und Suboxyde kam ich natürlicherweise auf den Gedanken, mich mit dem Rückstande zu beschäftigen, der bei der Destillation des kleesauren Bleioxyds bleibt, und es scheint aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass dieser Rückstand, wie schon Dulong bemerkt, wirklich eine neue Oxydationsstufe des Bleies ist.

Ich habe mir Bleisuboxyd bereitet durch Zersetzung des kleesauren Salzes in einer Glasretorte. Um das Suboxyd ganz rein zu erhalten, muss man den Bauch der Retorte in beginnender Glühhitze erhalten. Bei höherer Temperatur bilden sich einige Metallkügelchen und das Glas wird angegriffen, unter diesen Umständen verhält sich dann das Silicum des Glases wie eine Säure.

Wenn die Gasentwickelung ganz aufgehört hat, muss man die Retorte vollständig erkalten lassen und den Zutritt der Luft vermeiden, indem man an die Retorte eine in Quecksilber tauchende Glasröhre befestigt; ist dann z. B. die Röhre 28 Zoll lang, so ist keine Absorption zu befürchten, und das Abkühlen geht im luftleeren Raume vor sich.

Das Bleisuboxyd ist stark dunkelgrau, beinahe schwarz; erhitzt man es etwas unter dem Schmelzpunct des metallischen Bleies, so verwandelt es sich in Oxyd; Schwefel-, Salz- und Essigsäure greifen es an, besonders in der Wärme; es bildet sich Bleioxyd, das sich mit den Säuren verbindet, und etwas metallisches Blei bleibt zurück. In Wasser gerührt, verwandelt es sich ziemlich schnell in stark kohlensaures Oxyd, doch muss dieses unter Zutritt der Luft geschehen. Denn unter Wasser, und ohne deren Zutritt, verändert sich das Suboxyd nicht. Reibt man Quecksilber mit Suboxyd unter Wasser, so bildet sich kein Amalgam, was doch zu beweisen scheint, dass das Bleisuboxyd nicht, wie Einige glauben, bloss ein Gemenge von metallischem Blei und Bleioxyd ist.

Um die Zusammensetzung des Bleisuboxyds zu bestimmen,

untersuchte ich, welche Quantität Sauerstoff nöthig sei, um es in Oxyd zu verwandeln. Das Suboxyd wurde in einem kleinen Gefäss von Knochenasche unter die Muffel eines Cupellirofens gesetzt, und kaum bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt. Zwei Versuche gaben auf 5 Grammen Suboxyd 5,18 Gr. Oxyd, 5,18 Gr. Oxyd enthalten aber 0,36 Gr. Sauerstoff, und da während der Calcination 0,18 Gr. Sauerstoff sich mit dem Suboxyd verbunden hatte, so ist offenbar, dass das Suboxyd gerade halb soviel Sauerstoff enthält als das Oxyd.

Also im Suboxyd sind 100 Thl. Blei mit 3,86 Thl. Sauerstoff verbunden, oder 2 Atome Blei mit 1 Atom Sauerstoff. Setzt man nun für das Atom Blei 2589,0, so wird das Suboxyd $\dot{P}b$; hingegen, nach Berzelius 1294,5, so wird es $\dot{P}b$. Bereitet man das kleesaure Zinnoxydul, indem man Kleesäure in essigsaures Zinnoxydul giesst, so erhält man bei der Destillation Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und brenzliches Oel. Der Rückstand ist hellbraun und wurde als Zinnoxydul erkannt. Destillirt man kleesaures Wismuthoxyd, so erhält man Wasser, Kohlensäure, und in der Retorte bleibt metallisches Wismuth. Man sieht also die durch trockene Destillation des kleesauren Wismuthoxyds erhaltenen Producte sehr viel Aehnlichkeit haben mit denen, welche Dulong bei der Destillation von kleesaurem Kupfer, Silber und Quecksilber erhalten hatte.

Nachschrift der Redaction.

Das im Vorstehenden beschriebene Bleioxyd ist bereits von mehrern Chemikern wahrgenommen, wenn auch nicht näher untersucht worden. Besonders dürfte aber darauf aufmerksam zu machen sein, dass dasselbe vom Prechtl schon vor mehrern Jahren nicht nur seinen wesentlichsten Eigenschaften und seiner Entstehungsart nach beschrieben, sondern sogar zur Bleiweisbereitung empfohlen worden ist; wie aus folgender Stelle der von diesem verdienstvollen Chemiker und Technologen herausgegeben „technologischen Encyklopädie*) 2 Bd. 465. (1830) Artikel „Bleiweiss“ erhellt.

„Eine andere im Grossen, da, wo man über eine wohlfeile mechanische Kraft disponiren kann, wahrscheinlich mit Vor-

*) Von diesem wichtigen Werke ist so eben der 5te Band erschienen. Wir werden später auf denselben zurückkommen. D. R.

theil ausführbare Methode zur Darstellung des (basischen) Bleiweisses ist folgende. Ich habe dieselbe zwar nur im Kleinen versucht; aber sie ist von der Art, dass die Ausführung im Grossen keine vermehrten Schwierigkeiten mit sich bringt. Man granulire reines Blei, indem man dasselbe durch einen heissen Löffel giesst, der in Gestalt eines Seihers durchbrochen ist, so dass es von einiger Höhe in kaltes Wasser fällt. Von diesem, je feiner desto besser, granulirten Blei schütte man eine Quantität in ein zylindrisches, etwas flaches Gefäss, z. B. eine Schüssel aus Steingut; giesse Wasser darauf, in welchem man etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes guter Pottasche aufgelöst hat, und rühre nun das Blei mit der Pottaschenauflösung fortwährend unter einander. Die Flüssigkeit wird bald milchig, so dass sie etwa nach einer Stunde von dem Blei abgegossen und zum Sedimentiren hingestellt werden kann. Es setzt sich bald ein schönes, dichtes und schweres Bleiweiss aus demselben ab, von dem die Flüssigkeit abgegossen, und neuerdings über das granulirte Blei geschüttet wird, mit welchem man das Zusammenrühren fortsetzt. Das sedimentirte Bleiweiss wird mit Wasser ausgewaschen, und dieses Waschwasser der übrigen Flüssigkeit zugefügt. Auf diese Art wird der Process immer fortgesetzt, und man braucht zu demselben ausser dem Blei eigentlich kein anderes Material, da von der einmal angewendeten Pottasche nichts, oder doch nur wenig verloren geht, indem auch die schwächeren Waschwasser noch verwendet werden können. In diesem Processe oxydirt sich das Blei auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffgases, und das Oxyd verbindet sich im Augenblick seiner Entstehung mit der Kohlensäure der Pottasche, die diese wieder in dem Maasse, als sie sie an das Bleioxyd abgiebt, aus der Atmosphäre anzieht. Auch durch die Bewegung des Bleischrotes mit blossem Wasser an freier Luft erfolgt die Bleiweissbildung, aber langsamer, und das erhaltene Bleiweiss ist weniger rein, nämlich noch mit einem graulichen Oxyde gemischt, das erst, längere Zeit an der Luft im befeuchteten Zustande erhalten, sich in Beweiss umändert. Hiervon erhellen die Gründe aus Folgendem. Schüttelt man granulirtes Blei mit reinem Wasser in einer verstöpselten Flasche, so bildet sich ein graues Oxyd in bedeutender Menge, das alkalische Eigenschaften zeigt, indem es das durch Säuren ge-

röthete Lackmuspapier bläuet, und das Kurkumapapier schwach bräunt. An der Luft zieht dieses Oxyd, wenn es beständig feucht erhalten und umgerührt wird, langsam Kohlensäure an, und verwandelt sich allmälich in Bleiweiss. Verrichtet man das Schütteln in der Flasche in der Art, dass man öfters Luft eintreten lässt, so wird ein Theil des Oxyds kohlensaurer, und man erhält Bleiweiss mit grauem Oxyd gemengt, das nach und nach an der Luft weisser wird. Will man das Bleiweis sogleich, so viel wie möglich von dem grauen Oxyd gereinigt erhalten; so darf daher die durch das Schütteln oder Umrühren des Bleischrotes mit dem Wasser eingeleitete Oxydation nicht schneller vor sich gehen als die Zuleitung der Kohlensäure zu dem in der Bildung befindlichen Oxyde. Da nun die Auflösung des Aetzkali die Kohlensäure schneller anzieht als das Wasser; so wirkt sie schneller als letzteres, und die Bleiweisserzeugung wird in diesem Processe um so schneller vor sich gehen, je schneller die Bewegung des Bleischrotes mit dem Wasser erfolgt, je mehr das Wasser Pottasche enthält und je mehr Kohlensäure sich in der umgebenden Luft befindet.

Um diesen Process im Grossen auszuführen, dürfte es am zweckmässigsten sein, das granulirte Blei mit der Flüssigkeit in zylindrische, aus Blei gegossene Gefässe, etwa 2 Fuss im Durchmesser und 18 Zoll hoch, zu füllen, ein solches Gefäss mit einem Rührkreuze, aus Holz oder Blei, zu versehen und eine Anzahl solcher Gefässe an die Peripherie eines grossen Stirnrades zu stellen, dessen Zähne in das an der Axe des Rührkreuzes befestigte Getriebe eingreifen und das Kreuz umdrehen. Die Gefässe können etwas erhöht gestellt werden, um die mit Bleiweiss beladene Flüssigkeit von Zeit zu Zeit in ein tieferes Sedimentirgefäss abzulassen. Indem man in diesem Arbeitsraume ein schwaches Kohlenfeuer unterhielte, könnte man die Zuführung der Kohlensäure vermehren.

Will man nach dieser Art das Bleiweiss ohne Anwendung von Pottasche erzeugen; so muss man das Schütteln des Bleies mit reinem Wasser (Flusswasser) in einem sich um seine Axe drehenden Fasse bewerkstelligen und das sich aus dem abgelassenen Wasser absetzende graue Oxyd in Form eines Breies, den man in flachen Gefässen ausbreitet, und von Zeit zu Zeit

umrührt, in einem Raume, dessen Luft Kohlensäure enthält, allmälig in Bleiweiss übergehen lassen.

Das nach diesem Processe dargestellte Bleiweiss enthält ebenfalls noch metallische Bleitheile eingemengt, von denen es durch Schlämmen befreit werden muss."

IV.

Ueber die Darstellung des Kupferoxyduls,

von

J. MALAGUTI.

(Annal. de Chim. et de Phys. Octob. 1833. p. 216.)

Die Methoden zur Darstellung von Kupferoxydul, welche bis jetzt im Grossen angewendet wurden, sind entweder zu kostspielig oder zu schwer auszuführen.

So erhält man z. B. nur ein mit metallischem Kupfer verunreinigtes Oxyd, wenn man es so darstellt, dass man das Metall bis zum Rothglühen erhitzt und dann in Wasser taucht, oder, durch Zersetzung des essigsauren Kupfers mittelst Zucker. Wollte man ferner zur Darstellung des Oxyduls (Protoxyds) das Oxyd (Deutoxyd) in der Weissglühhitze calciniren, oder Deutoxyd und metallisches Kupfer mit einander glühen, so müsste man immer zuerst Deutoxyd bereiten, dann auch die Calcination ziemlich lange unterhalten, so dass dieses Verfahren immer unbequem und kostspielig sein würde.

Wollte man endlich das Protoxyd, nach der Vorschrift von Liebig durch Zersetzung des Kupfer-Protochlorürs durch ein Alkali, auf trockenem Wege darstellen, oder auch auf nassem Wege, wie es beinahe in allen chemischen Handbüchern angegeben ist, so erhielte man im ersten Fall nur eine sehr geringe Quantität, wegen des grossen Abganges, und nach der andern Art müsste man das Oxyd, um es rein zu erhalten, noch mit siedendem Wasser waschen und entweder im luftleeren Raum oder in einer Stickstoffatmosphäre trocknen, was gewiss diese Methode wenig praktisch macht.

Ich glaube, dass das folgende Verfahren nicht allein ein

schönes Oxyd liefert, sondern auch nicht schwer ausführbar und sehr wohlfeil ist.

Man schmilzt bei gelinder Hitze 100 Thl. schwefelsaures Kupferoxyd und 57 Thl. krystallisirtes kohlensaures Natron zusammen, bis dass die Masse fest wird: dann pulvert man sie und mengt sie genau mit 25 Thl. Kupferfeilspänen. Man setzt dann das Ganze in Tiegel, erhitzt bis zum Weissglühen und unterhält diess 20 Minuten lang. Die erkaltete Masse wird gepulvert und gewaschen, der Rückstand ist ein sehr schönes Kupferprotoxyd, und um so schöner, je mehr es zertheilt und gewaschen wird. Das erste Waschwasser enthält schwefelsaures Natron, welches man krystallisiren lassen kann. Dieselben Tiegel kann man mehrmals gebrauchen.

Wird schwefelsaures Kupferoxyd gehörig kalcinirt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und kalcinirt man es dann wieder mit etwas kohlensaurem Natron, um eine kleine unlösliche Quantität basisch schwefelsaures Kupfer zu zerstören, welche sich während des ersten Kalcinirens gebildet hat, so erhält man nach dem Waschen Kupferdeutoxyd. Es scheint also angemessen zu sein, das schwefelsaure Kupferoxyd und das kohlensaure Natron sogleich, nachdem sie beide entwässert sind, mit den Kupferfeilspänen zusammenzuglühen, statt nur die Hälfte des schwefelsauren Salzes in basisch kohlensaures zu verwandeln, wie es bei meinem genannten Verfahren geschieht; oder endlich warum zersetzt man nicht alles schwefelsaure Kupferoxyd, statt dass es hier bloss mit der Hälfte geschieht?

Ich habe mir diese Fragen selbst vorgelegt, und unternahm es, sie durch Versuche zu lösen; immer bemerkte ich aber, dass, sowohl durch Verdoppelung des Antheils kohlensauren Natrons, um alles schwefelsaure Salz in basisch kohlensaures zu verwandeln, als auch durch Anwendung von trockenem schwefelsauren Kupferoxyd und kohlensaurem Natron, das Product nie so schön ausfiel als bei dem oben angegebenen Verfahren. Vielleicht wird durch die Gegenwart einer zu grossen Menge schwefelsauren Natrons die Berührung des metallischen Kupfers mit dem Kupferdeutoxyd vermindert und dann die Bildung von Protoxyd erschwert; vielleicht auch wird die Bildung des Protoxyds mehr befördert, wenn die Reduction des Kupfersalzes zu Deutoxyd, durch die vorläufige Umwandlung der

Hälfte des schwefelsauren Salzes in basisch kohlensaures erleichtert wird.

Nach den angewandten Verhältnissen der genannten Körper sollte man auf 100 Thl. schwefelsaures Kupferoxyd 56 Thl. Protoxyd erhalten; durch das Pulvern und durch das Waschen entsteht aber ein Verlust, so dass man nur ungefähr 50 Thl. erhält.

Wenn man nun den Preis des auf diese Art bereiteten Kupferprotoxyds berechnet und zwar nach den genannten Zahlen, welche nur das Minimum der Resultate angeben, und nach dem Maximum des jetzigen Preiscourants der Materialien zu Paris, so wird man leicht finden, dass ein Pfund nicht höher als 50 Sous (ungefähr 16 Ggr.) zu stehen kömmt.

V.

Einiges über die oekonomische und medicinische Anwendung der Oxyde und Salze des Chroms,

von

JACOBSON.

(Edinb. Philos. Journ. Juli 1829.)

Professor Jacobson hat kürzlich der medicinischen Gesellschaft zu *Kopenhagen* die Resultate einiger Untersuchungen über die Oxyde und Salze des Chroms mitgetheilt, welche er vorgenommen hatte, um deren physiologische und therapeutische Wirkungen aufzufinden.

Das Chrom wurde vor ungefähr fünf und dreissig Jahren von Vauquelin entdeckt, und hatte bis jetzt nur in der Farbenbereitung, Emaillfabrikation, Färberei und Kattundruckerei eine Anwendung gefunden. In Europa sind mehrere Fundorte; am häufigsten aber findet man dasselbe in Sibirien und noch mehr in Nordamerika.

In einigen besondern Untersuchungen, die Prof. Jacobson über die Chromverbindungen anstellte, fand derselbe, dass sie, vorzüglich aber das chromsaure Kali, gewisse Eigenschaf-

ten besässen, welche bis jetzt noch unbekannt gewesen waren und das letztere Salz zu wichtigen Anwendungen in der Medicin und den Künsten eignen.

Er fand, dass dieses Salz, obwohl es an sich nicht brennbar ist, dennoch in einem hohen Grade die Verbrennung der vegetabilischen und animalischen Substanzen befördert. Tränkt man z. B. Dochte aus Hanf oder Flachs mit einer gesättigten Auflösung dieses Salzes, trocknet dieselben und zündet sie stellenweise an, so entsteht eine lebhafte und fortdauernde, aber flammenlose Verbrennung, welche sich nach allen Seiten erstreckt, und den mit diesem Salz getränkten Theil rasch verzehrt. Das chromsaure Kali besitzt unter allen metallischen Salzen diese Eigenschaft im höchsten Grade, und was dieses Salz noch besonders auszeichnet, ist, dass, wenn man es mit überschüssigem Alkali oder andern Körpern von verschiedener Natur verbindet, es dennoch diese Eigenschaft nicht verliert.

Prof. Jacobson hat versucht, diese Erscheinung zu erklären, und er glaubt, dass die Verbrennung nicht allein von der, durch die Kohle bewirkten, Zersetzung der Chromsäure, sondern auch von der, durch Einwirkung des Chroms entstandenen Zersetzung des Alkalis herrühre.

Die Bereitung der Moxas ist eine von den medicinischen Anwendungen, welche man dieser Eigenschaft des chromsauren Kalis verdankt. Wenn man dieselben auf die genannte Art bereitet, so brennen sie ohne Unterlass, ohne dass man nöthig hat, sie anzufachen, und die Operation ist viel sicherer.

Prof. Jacobson meint auch, dass man das chromsaure Kali in der Feuerwerkerei anwenden könnte.

Alle Chromoxyde besitzen diese Eigenschaft, besonders wenn sie mit den Alkalien verbunden sind; doch giebt es unter diesen Verbindungen keine, welche dieselbe in einem so hohen Grade als das chromsaure Kali besitzen.

Prof. Jacobson hat noch eine andere wichtige Eigenschaft beim chromsauren Kali entdeckt, nämlich dass es, obgleich sehr leicht reducirbar, dennoch, ohne Zersetzung, sich mit einer grossen Zahl vegetabilischer und animalischer Substanzen verbinden kann. Wegen dieser Eigenschaft, in Verbindung mit der, dass das chromsaure Kali grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzt und dann diese Lösung von organischen Stoffen

nicht absorbirt wird, erlangt dieses Salz eine grosse Wichtigkeit als Präservativmittel gegen Gährung und Fäulniss. Nicht allein verhindert das chromsaure Kali die Fäulniss, sondern hält sie auch auf, wenn sie schon eingetreten ist, und zerstört alle Spuren derselben; auch als desinfizirendes Mittel kann es betrachtet werden, und so ist es sowohl in der Technologie als in der Medizin von grosser Wichtigkeit.

Organische Substanzen lassen sich sehr leicht in einer schwachen Lösung dieses Salzes aufbewahren, und somit können also auch in dieser Hinsicht die Naturforscher und Anatomiker es in Anwendung bringen.

Die Vegetation, welche auf gährenden oder faulenden Substanzen stattfindet, kann man auch durch dieses Salz verhindern. Prof. Jacobson, der dieses beobachtet hat, meint auch, dass sich vielleicht dieses Verfahren auf den Trockenmoder, welcher von so schädlicher Wirkung für die Bauhölzer ist, ausdehnen liesse.

Der Verfasser hat bis jetzt nur einen Theil seiner physiologischen Versuche mit diesem Salze mitgetheilt, und zwar nur die Hauptresultate. Er hat gefunden, dass das Chrom ein Metall sei, welches von ganz besonderem Einfluss auf das Nervensystem ist, dass diese Einwirkung theils von auflösender *(dissolvante)*, theils von corrodirender *(corrodante)* Art, aber etwas verschieden von der Wirkung anderer Metallsalze ist. Es scheint demnach, dass die Chromsalze bestimmt sind, eine wichtige Rolle in der Medizin zu spielen. Prof. Jacobson hat sie auch mit Erfolg bei der Behandlung von verschiedenen Geschwüren angewendet und versprochen, später uns noch etwas Näheres darüber mitzutheilen.

VI.

Die neuesten Fortschritte des Schmelzens mit erhitzter Gebläseluft in Sachsen.

Mitgetheilt vom

B. C. R. Prof. Lampadius.

Dass die seit 1830 von den Eisenwerken *Clyde* in England ausgehende Methode: Roheisen bei grosser Brennmaterial-

ersparung durch erhitzte Gebläseluft zu erzeugen, nun auch in Deutschland immer weitere Fortschritte macht, und sich auf diese Weise mehr und mehr empfiehlt, muss jedem Hüttenmanne eine erfreuliche Erscheinung sein, und ihn aufmuntern, bei allen Arten der Schmelzprozesse eine ähnliche, so viel Brennmaterial ersparende Schmelzmethode einzuführen.

Als Beitrag zu der Geschichte der weitern Verbreitung dieser vervollkommneten Schmelzkunst theile ich folgenden Auszug aus einem an mich durch Herrn Bergcommissionsrath Lattermann eingegangenen Schreiben mit. Es meldet mir nämlich unter dem 4. April dieser durch Vervollkommnung seines Eisenwerkes Morgenröthe im Voigtlande rühmlichst bekannte Eisenhüttenmann, dass ihm die Einführung der in Rede stehenden Schmelzmethode völlig gelungen sei, und obgleich man nicht, wie ich in Erdmanns Journ. f. techn. und ökonomische Chemie vorgeschlagen habe, und wie man es auf den Eisenwerken *Hausen* und *Lauffen* ausgeführt hat, die Gebläseluft durch die Gichtenflamme, sondern durch einen besondern Ofen erhitzt, so gewährt dennoch diese neue Schmelzart auf Morgenröthe bereits grosse Vortheile. Es ergiebt sich dieses aus folgenden, im gedachten Schreiben enthaltenen Bemerkungen:

1) Die Luft wird in einem eisernen Apparate bis zu ungefähr 340° Reaum. erhitzt. Der Luftstrom der Düse bringt sogleich eine vorgehaltene Stange Blei zum Tröpfeln.

2) Herr B. C. R. Lattermann gedenkt durch die angewendete Torffeuerung den Grad der Temperatur noch bis auf 500° zu steigern und ist der Ueberzeugung, dass, je erwärmter die Luft, um so grösser die Ersparniss an Kohlen sein werde.

3) Auf dem Eisenwerke Morgenröthe, welches bis jetzt schon einen Hohofen führte, der dem besten schwedischen, nach Haussmann bezeichneten gleich kam, trug 1 Pfd. weiche gute Scheidholzkohlen 1 Pfd. Eisenstein bei einem guten Gange des Hohofens. Bei Anwendung der erhitzten Gebläseluft trug hingegen 1 Pfd. derselben Kohlen 2⅜ Pfd. Erz und es wurde eine weisse, sehr eisenarme Schlacke erzeugt. Die mir vorgelegte Schlacke war sehr weiss von

Farbe, und hart, von erdigem, mattem Bruch. Sie zeigte von einem gaaren Gange des Ofens. Ich werde dieselbe gelegentlich einer Analyse unterwerfen. Das Tragevermögen der Stockkohlen glaubt nun Hr. B. C. R. Lattermann bereits analog schätzen zu können. Nicht immer und nur auf eine kürzere Zeit gelang es ihm 2 Pfd. Erz auf 1 Pfd. Stockkohle setzen zu können; in der Regel nur 1,90 Pfd. Erz. Bei der Anwendung erhitzter Gebläseluft wird man nun wahrscheinlich auf 1 Pfd. Stockkohlen 4 Pfd. Erz setzen können.

4) Bis jetzt wurden auf dem Eisenwerke Morgenröthe zum Betriebe des Hohofens wöchentlich verbraucht:

7 Fuder Kohlen = 6300 C. F. à 27½ Rthlr. . .	192 Rthlr.	12 Gr.
Bei Anwendung heisser Gebläseluft wird wöchentlich verbraucht:		
a. 3 F. 30 Kübel Kohlen à 27½ Rthlr. . .	96 Rthlr.	6 Gr.
b. Zu der Erwärmung der Gebläseluft bis zu 340° 21/m Stück Torf à 1000 23 Gr.	20 -	3 -
c. Einem Heizer des Wärmofens . . .	1 -	12 -
Summa	117 Rthlr.	21 Gr.
Dieses giebt wöchentlich eine Ersparniss von	74 Rthlr.	15 Gr.

Es werden übrigens 2 Heizer gehalten, die aber die Schlakken mit ziehen müssen, daher nur 1 Mann für den Wärmofen zu berechnen ist.

5) Es ergiebt sich bei der neuen Art des Schmelzens ein reineres Ausschmelzen, welches mindestens auf 1 p. C. zu schätzen ist; auch wird bereits (wie in England) eine Ersparniss an Zuschlägen (Basalt und Kalkstein) bemerkt.

6) Merkwürdig ist es, dass bei der Anwendung der erhitzten Gebläseluft die Gichten bei weitem langsamer niedergehen. Demungeachtet steht nicht zu befürchten, dass das wöchentliche Ausbringen an Roheisen dadurch vermindert werden würde; denn angenommen, dass in 24 Stunden nur 14 Gichten à 45 C. F. Kohlen niedergehen, statt dass bisher bei kalter Gebläseluft 20—22 durchgesetzt wurden, so würden jene 14 Gichten in 7 Tagen 98 Gichten geben. Hierzu wird an Kohle erfordert à Gicht 45 C. F. = 4410 C. F. = 294 Kübel à 92 Pfd. = 27048 Pfd. Kohlen. Diese als Stockkohlen zu 4 Pfd. Erz Tragvermögen berechnet,

würden wöchentlich 108192 Pfd. Erz von 36 p. C. Beschickungsgehalt durchschmelzen und ein wöchentliches Ausbringen von 38949 Pfd. = 354 Cent. geben.

Herr B. C. R. Lattermann erklärt sich das langsamere Niedergehen der Gichten dadurch, dass der erhitzte Wind die Kohlen weniger mechanisch zerstöre als der kalt eingeblasene; auch finde durch das Einblasen des kalten Windes stets eine Herabstimmung der hohen Temperatur im Ofen statt, welcher auf Kosten der Kohlen sich schnell auszugleichen suche, daher die Verbrennung deren Zerstörung befördere, und allerdings scheint es sich nun immer mehr zu bestätigen, dass bei dem Einblasen kalter Luft ein grosser Antheil Kohlen unnütz verbrennt, und so wird auch eine kohlenärmere und erzreichere Gicht langsamer niedergehen müssen.

Späteren Nachrichten zu Folge, stellte sich bei dem neuen Ofenbetriebe zu Morgenröthe einige Schwierigkeit wegen der Haltbarkeit der Form ein, und es soll daher die bisherige kupferne mit einer Form von feuerbeständigem Kieselthon vertauscht werden.

Glasfabrikation.

Ueber das Strecken des Fensterglases,

vom

Hüttenverwalter Kirn.

Alles Fensterglas, mit Ausnahme des Halbmondglases, wird von dem Glasmacher in Form von hohlen, oben bis auf die Oeffnung, durch welche sie aufgeblasen wurde, geschlossenen Cylindern dargestellt. Dieses obere Stück — die Kappe — wird dann dadurch abgesprengt und der Cylinder geöffnet, dass man die Stelle, auf welcher der Sprung entstehen soll, mit einem glühenden Eisen oder Glasfaden erhitzt, und dann diese erhitzte Stelle mit dem feuchten Finger berührt. Sind sie so vorbereitet; so werden sie dem Strecker, nämlich jenem Arbeiter übergeben, welcher sie von der Cylinder- in die Tafelform zu bringen hat.

Um diese Glascylinder in eine andere Form zu bringen, müssen sie durch Wärme so erweicht werden, dass sie sich, ohne zu zerbrechen, biegen lassen. Diess geschieht in einem besonders dazu eingerichteten Ofen, den man Streckofen nennt. Die Einrichtung dieser Oefen ist sehr verschieden und zum Theil noch sehr unvollkommen, indessen müssen solche nothwendig folgende wesentliche Theile haben:

1) Die Schiebröhre Tab. II. Fig. 1. A.

In dieser Röhre werden zwei vierkantige gleichgearbeitete eiserne Stangen *a c* und *b d* gelegt, an denen die Ecken sorgfältig abgerundet sind. Da durch diese Röhre die Wärme des Ofens durch die Oeffnung *d e* abzieht, so ist solche nächst

dieser Oeffnung am stärksten, und verliert sich gegen *a b* immer mehr. Es wird daher an dieser Stelle der Glascylinder auf die Stangen gelegt, bis *e d* vorgeschoben, und hierdurch immer mehr und endlich so erwärmt, dass er zu erweichen anfängt. Hat er diese Temperatur erreicht, so wird er in die

2te Abtheilung des Ofens, nämlich den eigentlichen Streckofen *B.* gebracht, indem der Arbeiter denselben mit einem eisernen Stabe, welchen er durch die Oeffnung *f g* hineinbringt, auf ein bei *h* befindliches Blättchen von Thon hebt, und daselbst so lange liegen lässt, bis er die zum Strecken erforderliche Temperatur angenommen hat. Ist diess geschehen, so wird er auf die Platte *h i k l* gelegt, daselbst sorgfältig ausgebreitet, und endlich mit einem, an einem leichten eisernen Stabe befindlichen Stück Holz vollständig ebengebiegelt. Ist diess geschehen, so schiebt der Arbeiter den nunmehr in Tafelform gebrachten Cylinder in den

3ten Raum *C*, welcher Aufstell- oder Kühlofen heisst. Die Temperatur dieses Raumes ist gerade so hoch, dass das in denselben gebrachte Glas wieder so erkaltet, dass es sich nicht mehr biegt, sondern genau die Form behält, welche es durch das Biegeln erhalten. Hat sich der Arbeiter hiervon überzeugt, so hebt er dieselbe mit einer durch die Oeffnung *q r* eingehaltenen leichten eisernen Gabel auf, und stellt sie möglichst senkrecht an die Wand *m n*. Sind so viele Tafeln aufgestellt, dass ihr Gewicht bedeutend zu werden anfängt, und sie sich zu drücken scheinen, so wird durch die Oeffnung *e f g h*. Fig. 3. eine zuvor erwärmte eiserne Stange — Streckstange — geschoben, welche auf der andern Seite in der mit Löchern versehenen eisernen Platte *l m n o*. Fig. 2. ruht; an diese wird ein neuer Stoss Tafeln gestellt u. s. w.

Ist der Ofen auf diese Art bis *o p* mit Tafeln gefüllt, so werden alle Oeffnungen des ganzen Streckofens mit eigens dazu gefertigten Thonplatten geschlossen, und er bleibt so stehen, bis Ofen und Glas mit einander erkaltet sind, wo derselbe bei *q r* wieder nach und nach geöffnet und das Glas herausgenommen wird.

Um diese verschiedenen Räume gehörig zu erwärmen, sind drei abgesonderte Feuerungen nöthig, und zwar zu Erwärmung des Streckofens und der Schiebröhre zwei derselben, welche

zu beiden Seiten der Streck-Platte eingerichtet sind. Die Mündungen derselben sind Fig. 1. bei *x x x x* angezeigt. Die Feuerungen selbst sind in dem Durchschnitt Fig. 2. zu ersehen, wo *c c* der Aschenfall, *d d* der Rost und *e e* der Feuerraum ist. Die dritte Feuerung, welche den Kühl-Ofen erwärmt, mündet sich bei *y* Fig. 1. in denselben aus. Fig. 2. ist der Durchschnitt abgebildet, wo *f* den Aschenfall, *g* den Rost, und *h* den Feuerraum vorstellt. Dieser letztere Raum ist desshalb bedeutend grösser als der Feuerraum bei den beiden andern Feuerungen, weil man in denselben gerne grobe Scheite zur Feuerung verwendet. Es ist wesentlich, die Ausströmungs-Oeffnungen so gross zu machen, dass die Flamme ganz ungehindert abziehen kann.

Die Weite der zu streckenden Cylinder bestimmt die Weite der Schiebröhre, welche so geräumig sein muss, dass nicht nur der Cylinder, ohne anzustreifen, durchgeschoben werden, sondern dass die aus dem Streck-Ofen durch diese Röhre ziehende Wärme den Cylinder von allen Seiten berühren kann. Es muss dieselbe desshalb auf solchen Hütten, welche mit Tafelmachen arbeiten, viel weiter als auf solchen sein, welche die Walzenmacherei treiben, weil der Tafelmacher immer die Weite, der Walzenmacher aber die Länge des Cylinders zur grössern Dimension der Tafel macht.

Auch die Höhe der Oeffnungen *a b c d* Fig. 3, durch welche der Arbeiter die Tafeln aufstellt, und wenn der Ofen erkaltet ist, solche herausnimmt, richtet sich nach der Höhe der Tafeln, welche herausgenommen werden müssen, und muss unten so breit sein, dass ein Mann bequem hineingehen, und das Glas herausreichen kann.

Ebenso muss die Oeffnung *f g* Fig 1. eine solche Weite haben, dass, wenn Reparationen nöthig sind, ein Mann aus- und einkommen kann.

Durch die Oeffnung *e f g h* Fig. 3. werden die Streckstangen — von deren Anwendung oben die Rede war — eingelegt; sie ist so weit, dass diese Stangen bequem aus- und eingebracht werden können, und so lang als man glaubt, dass die Stösse aufgestellter Tafeln reichen könnten. Ich habe es wegen der Dauerhaftigkeit des Ofens für als das Beste gefunden, diese Oeffnung mit einem starken, gusseisernen Kasten einzu-

schliessen, auf welchem dann das darüber befindliche Mauerwerk ruhen konnte.

Die Grösse der zu streckenden Cylinder bestimmt die Grösse der Streckplatten, und diese wiederum die Weite des Ofens so wie hiernach auch die Höhe des Kühlofens bestimmt wird Der Streckofen darf nicht zu niedrig sein, damit die Flamme gut in dessen Kuppel circuliren kann, und nicht auf das zu streckende Glas stösst, weil diess sonst ungleich erwärmt und verunreinigt würde.

Bei allen Glashütten, welche längere Zeit im Betriebe stehen, sind immer so viele Abfälle von den Glashäfen und den, aus feuerbeständigem Thon erbauten Theilen der Glasöfen vorhanden, dass man nach und nach ohne besondere Unkosten eine Parthie feuerbeständiger Steine machen kann, welche zwar die Glasofenhitze nicht mehr aushalten, aber doch äusserst vortheilhaft zu solchen Oefen verwendet werden können, in welchen eine minder hohe Temperatur erweckt wird, und in welchen namentlich ein öfterer Temperaturwechsel stattfindet. Aus solchem Material sollten nun nothwendig die Streckköfen erbaut werden, da gewöhnliche Backsteine den öfteren Wechsel der Rothglühhitze mit dem gänzlichen Erkalten nicht gut ertragen, wodurch die Ofen nicht nur minder dauerhaft werden, sondern auch immer etwas von diesen Steinen abbröckelt, und da sie nie so ganz regelmässig geformt sind, der Lehm, mit welchem die Steine verbunden sind, nach und nach schwindet und aus der Fuge fällt, wodurch manche Tafel mehr oder minder unbrauchbar gemacht wird.

Ebenso bemüht man sich aus diesem Grunde in allen guten Fensterglashütten, die einzelnen Theile des Gewölbes über dem Streckofen möglichst gut zusammenzupassen, so dass nur sehr wenig Bindemittel bei dem Zusammensetzen zwischen dieselben gebracht werden darf. Das Gewölbe wird desshalb, wenn es fertig ist, immer sorgfältig abgerieben, und diess anfangs nach jedesmaligem Erhitzen wiederholt, bis man die Ueberzeugung hat, dass Alles ganz glatt und haltbar geworden.

Da namentlich das Gewölbe des Glühofens ziemlich weit und nieder gesprengt werden muss, und die Umfangmauern desselben kein hinreichend starkes Widerlager bilden können, so ist es um so nöthiger, diese Oefen durch starke Schlaudern

und Schliessen gut zu verwahren, als durch das öftere Erhitzen und Wiedererkalten alles Mauerwerk auseinander getrieben wird.

Die Ebene *n m o p* Fig. 1., auf welcher die gestreckten Tafeln aufgestellt werden, muss möglichst wenig Fugen und Unebenheiten, namentlich keine Fugen nach der Richtung *m n* haben, weil sonst die Tafeln leicht angestossen und zerbrochen werden. Man macht diese Ebene daher gewöhnlich aus wenigen breiten und dicken Thonstücken, welche die Länge *n p* haben, und auch nach dieser Richtung gelegt werden.

Soll nun wirklich gestreckt werden, so werden die beiden grösseren Oeffnungen des Ofens, mit eigens dazu gefertigten Thonplatten so geschlossen, dass nur Raum zum Arbeiten mit den Streckinstrumenten bleibt. Da diese Thonplatten indessen durch die immerwährende Bewegung dieser Instrumente bald zu Grunde gerichtet würden, so werden Fig. 3. Rahmen *i k l m* von Eisen in dieselben befestigt. Sodann wird in alle drei Schürlöcher Feuer gebracht und der Streckofen bis zur wirklichen Rothglühhitze, der Kühlofen aber bis zur dunkeln Rothglühhitze erwärmt, wozu gewöhnlich 4 bis 5 Stunden nöthig sind, da man die Hitze nicht zu schnell steigern darf. Ist diese Temperatur erreicht, so lässt man das Feuer in dem Schürloch des Kühlofens ausgehen, und bringt Walzen in die Schiebröhre, wornach die Arbeit beginnt.

Diess ist die gewöhnlichste Einrichtung der besseren Streköfen, welche in der neuesten Zeit nur dadurch etwas verbessert worden, dass man statt der langen schmalen Streckröhre, wo die Walzen vor einander liegen, bei *á á* einen Raum angebauet hat, der, wie die Streckröhre, von dem Streckofen erwärmt wird, in welchem aber die Walzen nebeneinander liegen, so dass sie der nämliche Arbeiter, welcher sie aufstellt, in den Ofen bringen kann. Es wird hierdurch der Streckjunge erspart, der Ofen braucht weniger Holz, weil die Einschieböffnung sehr viel kleiner ist und die Walzen dürfen nicht mehr auf den eisernen Stangen hin und her geschoben werden, wodurch sie weniger beschädigt und zerbrochen werden.

So sinnreich diese Einrichtungen sind, so aufmerksam muss auch das Glas bei dem Strecken behandelt werden, denn ein kleines Versehen im Halten der Temperatur, namentlich in

Aufsteckofen kann eine bedeutende Menge Tafeln ganz unbrauchbar machen.

So sehr in dieser Beziehung die gute Beschaffenheit des Glases von dem Arbeiter abhängt, so sehr hängt die vollständige Reinheit desselben von der Beschaffenheit der Platten *h i k l* und *k l s t*, so wie von der Art ab, wie das Glas vom Streckofen in den Aufstellofen gebracht wird.

Wie ich schon in Karstens Archiv IIten Bandes 2. Heft, S. 259 und 276 angezeigt habe, so finden in letzterer Beziehung zwei wesentlich verschiedene Methoden statt, indem die Cylinder entweder auf Platten von Thon ausgebiegelt und auf denselben in den Aufstellofen geschoben, oder auf diese Thonplatten starke Glastafeln gelegt, die Cylinder auf denselben gebiegelt, und auf ihnen in den Kühlofen geschoben werden.

Bei einer, so wie bei der andern Methode sind drei Arbeiter beschäftigt, indem der erste, gewöhnlich ein Knabe, die Cylinder in die Schiebröhre bringt, und mit einer leichten eisernen Stange nach Bedürfniss nachschiebt, der zweite dieselben in den Streckofen bringt, daselbst aus einander legt, biegelt und in den Aufstellofen schiebt, der dritte die Tafeln, nachdem sie gehörig erkaltet, aufstellt.

Das Geschäft derselben bei der ersten Methode ist viel einfacher als bei der letztern, indem der zweite der genannten Arbeiter im ersten Falle die Tafel mit einem eisernen, vorn etwas gekrümmten Werkzeuge in den Aufstellofen schiebt; im letztern aber das Glaslager mit der darauf liegenden Tafel in den Aufstellofen schieben, und das unterdessen im Kühlofen etwas erstarrte zweite Lager sehr vorsichtig in den Streckofen bringen muss, auf welchem er dann wieder einen weitern Cylinder auseinander legt und biegelt etc.

Dieses Hin- und Herbringen der Glaslager ist in zweifacher Beziehung eine sehr schwierige Arbeit, die grosse Aufmerksamkeit und Gewandtheit der Arbeiter erfordert, denn wenn sie das starke Lager zu schnell in den kältern Kühlofen bringen, so springt es durch diesen Temperaturwechsel, was ebenfalls geschieht, wenn solches aus dem kalten Kühlofen in den wärmern Streckofen gebracht wird; sind sie auch hierin glücklich gewesen, so können sie bei dem Handhaben der grossen schweren Lager unglücklich sein, indem jedesmal das im

Kühlofen abgekühlte Lager aufgehoben, und auf der Gabel liegend, durch die sehr niedere Oeffnung *a b* Fig. 2. in den Streckofen gehoben werden muss, während der zweite Arbeiter das andere Lager mit der darauf liegenden Glastafel unter diesem Lager hinweg, in den Kühlofen schiebt.

Das erstere Verfahren geht nur bei kleinen Tafeln und geringerem Glase an, da solches in erweichtem Zustande, durch das Abschieben auf Erdenplatten, wenn sie auch noch so glatt und sorgfältig bearbeitet sind, immer auf der Seite, welche auf der Platte liegt, beschädigt und unansehnlich gemacht wird.

Tafelglas, das rein sein soll, kann auf diese Art nicht gestreckt werden, wesshalb man auch immer mehr davon abkömmt, obschon das Strecken auf Glaslagern einen nicht unbedeutenden Aufwand verursacht, indem man durchgehends annimmt, dass 5 Procente von zu Fensterglas verarbeiteter Glasmasse zu Lagern verwendet werden müssen, und zwar immer reines gutes Glas, weil von der Reinheit der Oberfläche der Lager die Reinheit des zu streckenden Glases abhängt.

Man hat schon sehr verschiedene Versuche gemacht, um diesen Aufwand zu vermeiden; allein soviel mir bekannt geworden, hat nur eine Einrichtung mit einigem Erfolg angewendet werden können. Diese besteht darin, dass die beiden Streckplatten nicht fest, sondern beweglich gemacht werden, so dass sie um einen in ihrer Mitte liegenden Punkt *u* Fig. 1. mittelst einer senkrecht stehenden eisernen Achse gedreht werden können. Die Platten werden dann so gestellt, dass die eine im Streckofen, die andere aber im Kühlofen steht und ihre Seiten mit den Seiten des Ofens parallel laufen. Ist eine Tafel ausgebiegelt, so werden sie so gedreht, dass die fertige Tafel in den Kühlofen kommt; hierauf wird eine zweite Tafel auf die noch leere Streckplatte, welche nun im Streckofen ist, gelegt und gebiegelt, unterdessen die nunmehr erstarrte erste Tafel aufgestellt und die andere durch Drehen der Platten wieder in den Kühlofen gebracht u. s. w.

Obschon diese Einrichtung sehr einfach zu sein scheint, und der Zweck, die Glastafeln nicht auf einer rauhen Unterlage hin und her zu schieben, vollkommen erreicht wird, so hat sie in der Ausführung um so mehr Schwierigkeiten, je grösser die zu streckenden Tafeln, und daher auch die Streckplat-

ten sind, da es einestheils sehr schwer ist, die Platten an der Achse so zu befestigen, dass sich solche in der Rothglühhitze immer leicht horizontal bewegen, anderntheils aber durch Cirkelbewegung der Platten ein sehr grosser Raum in Anspruch genommen wird, welcher noch überdem mit nicht unbedeutendem Brennmaterial-Aufwand erwärmt werden muss.

In der neuern Zeit findet man indessen für vortheilhafter, grössere Tafeln zu fabriciren, indem bei kleineren der Abgang durch das, was von der Pfeife des Glasmachers hängen bleibt, so wie durch die Kappe, welche von jedem Cylinder abgenommen werden muss, viel grösser ist, als bei grössern Tafeln, wodurch die beschriebene Einrichtung ganz in Abgang kommt.

Da man auf der K. W. Glashütte Schönmünznach genöthigt war, namentlich mit den Tafelhütten des Böhmerwaldes in Concurrenz zu treten, und diese lauter auf Lagern gestreckte Tafeln, zum Theil von 33″ Länge und 26″ Breite in die Umgegend der Schönmünznacher Hütte lieferten, so musste auch ähnliches Glas fabricirt werden. Um die Kosten des Lagerstreckens zu vermeiden, machte ich verschiedene Versuche.

Dass metallene Lager nicht anwendbar seien, sah ich wohl ein, da sich die Oberfläche des Metalls oxydirte, rauh wurde, und hierdurch sowohl, als durch sein Wärmeleitungsvermögen die Glastafeln verunreinigen musste; es war daher keine Wahl, als Lager von gebranntem Thon anzuwenden, aber diese hinreichend gross und zugleich so leicht und dauerhaft zu machen, dass sie mit Leichtigkeit in dem heissen Ofen übereinander hingeschoben werden konnten: hierin lagen Schwierigkeiten, von deren Grösse mich viele misslungene Versuche überzeugten.

Im ersten Augenblick schien es am natürlichsten, Platten von Thon auf Rollen zu legen, welche bei der obern Platte so hoch wären, dass die untere bequem unter derselben hinweggeschoben werden könnte, oder die obere Platte in einem höher liegenden Geleise laufen zu lassen. Letzteres schien mir zweckmässiger, und ich machte die dessfallsige Einrichtung in einem alten Streckofen mit 2″ dicken Platten; allein die Rollen und deren Achsen, welche von Eisen sein mussten, verbrannten bald, der Gang der Arbeit war unbeholfen und langsam, und ich sah ein, dass eine solche auch noch so sehr vervollkommnete Einrichtung wohl für kleinere Parthien Glas, nicht

aber bei einem lange und streng fortgesetzten Betriebe anwendbar sei.

Ein sehr wesentliches, auf keine Weise zu vermeidendes Uebel lag darin, dass die Oeffnung bei *a b* Fig. 2., durch welche die Streckplatten mit dem zu streckenden Glase geschoben werden müssen, so hoch wurde als die hohe Rolle, was Veranlassung gab, dass so viele Wärme aus dem Streckofen in den Kühlofen strömte, dass zuviel Brennmaterial aufgewendet werden musste, wo im Gegentheil im letztern entweder die aufgestellten Tafeln zu warm wurden und sich krumm zogen, oder derselbe zu weit geöffnet werden musste, was dem aufgestellten Glase nachtheilig und den Arbeitern sehr beschwerlich wurde, jedenfalls aber mit einem unnöthigen Brennmaterialien-Aufwand verknüpft war.

Bevor also an einen günstigen Erfolg zu denken war, mussten die Thonplatten so dünn und leicht gemacht werden, dass sie keinen zu grossen Raum einnahmen, und leicht zu handhaben waren, zugleich aber fest und dauerhaft, dass sie nicht bei jeder Erschütterung zerbrachen, neben dem, dass sie den Wechsel von der Rothglühhitze bis zum völligen Erkalten auszuhalten hatten, und sich ganz fein poliren lassen mussten.

Alle diese Eigenschaften zu vereinigen, schien desshalb beinahe unausführbar, weil nur magere, mit groben Cementkörnern versetzte Thongemenge den Temperatur-Wechsel aushalten, fette Gemenge hingegen in so grossen dünnen Platten sich schon im Trocknen krumm ziehen und reissen, das Brennen sehr schwer aushalten, und wenn diess alles auch glücklich von statten gegangen, bei dem öftern Heiss- und Kaltwerden leicht zu Grunde gehen.

Eine sehr grosse Menge Versuche mit allen Arten von Thongemengen gewährten keinen günstigen Erfolg, bis ich endlich folgende Erfahrungen machte.

1. In Beziehung auf das Trocknen der Platten.

Gewöhnlich schlägt man alle Erdenwaaren auf besonders hiezu bestimmte Bretter oder den Boden des Arbeitslocals in hölzerne Mödel, welche sich so auseinander legen lassen, dass die Waare, wenn sie fertig ist, nicht beschädigt wird. Diese Bretter oder der Bretterboden mögen aber noch so gut zusam-

mengefügt sein, so werfen sie sich, wenn nasser Thon darauf gebracht und langsam getrocknet wird; in diese Unebenheiten setzt sich dann der feuchte Thon und muss, wenn er sich mehr zusammenzieht, reissen. Um diesem Uebel zu begegnen, überstreut man die Bretterunterlagen gewöhnlich mit sehr grob gestossenem Thon-Cement, was in dieser Beziehung zwar seinen Dienst bei dicken Stücken thut, aber immer bewirkt, dass die auf diese Weise gefertigte Waare mehrere Linien dick abgenommen werden muss, wenn sie eine ebene Oberfläche erhalten soll, was bei so leicht zerbrechlichen Platten nicht ohne Schwierigkeit bewerkstelligt werden konnte. Ich liess daher zwei solcher Mödel, einen von 4′ Länge, 3 1/2′ Breite, 1 1/2″ Höhe für die obere grosse Platte, und für die kleinere Platte einen solchen mit 3′ Breite und 3 1/2′ Länge und auch 1 1/2″ Höhe fertigen, da die darein geschlagenen Platten, die Schwindung der Masse zu 10% berechnet, die richtige Grösse erhielten, dann Sandsteinplatten von der Grösse dieser Mödeln, welche in hiesiger Gegend sehr schön brechen, auf dem Boden der Arbeitsstube, in welcher die Thonwaaren gemacht wurden, legen, und die Platten auf solchen fertigen. Allein weil Stein ein besserer Wärmeleiter als das Holz ist, und letzteres das Wasser aus dem Thone an sich zog, was erstere nicht thaten, so trockneten die Platten unten nur äusserst langsam, während sie durch die Stubenwärme oben bald trocken waren; sie zogen sich daher am Rande wieder in die Höhe, und wurden unbrauchbar. Da es nun nur daran fehlte, dass die Steinplatten ebenso warm waren und blieben, als die Luft in der Stube, so legte ich eine solche Platte oben auf einen Kühlofen des Glasofens, wo dieselbe von unten sehr mässig und gleichförmig erwärmt wurde, liess hierauf eine Thonplatte darauf schlagen, und bedeckte beides, dass keine Unreinigkeit darauffallen konnte, wodurch ich den Zweck, eine ganz gerade, auf beiden Seiten ebene Thonplatte zu erhalten, erreichte; übrigens überzeugte ich mich auch, dass es zur Dauerhaftigkeit dieser Platten unumgänglich nöthig sei, dass sie alle Tage, bis sie hart geworden, mit einem breiten hölzernen Werkzeug geschlagen werden. Da ich nun diese Erfahrung gemacht hatte, liess ich die Platten auf den Boden einer Stube schlagen, welche zu Aufbewahrung der Glashäfen bestimmt war, sich über dem

Holzdarröfen befand, wo sie immer von unten erwärmt wurde, und deren Boden mit grossen Steinplatten belegt war.

Obschon die Platten auf diese Art ganz gerade, gleich dick und leicht ausfielen, so mussten sie doch mit einem eisernen Werkzeug, das viel Aehnlichkeit mit einem breiten Aufschlageisen der Steinhauer hat, nur viel leichter ist, nach dem Richtscheit vollständig geebnet, in Winkel gerichtet, und endlich mit einer feinen Sandsteinplatte völlig eben geschliffen werden, was indessen wenige Arbeit, sondern nur Pünktlichkeit erforderte.

Nachdem nun diese Schwierigkeit beseitigt war, handelte es sich

2. um das Brennen der Platten.

Bei vielen früheren Versuchen, so grosse Platten zu brennen, hatten sich solche nicht nur krumm gezogen, sondern waren auch mehr oder minder gesprungen, denn in einem jeden Brennofen ist die Temperatur oben höher als weiter unten; man mochte sie nun so sorgfältig aufstellen als man wollte, so brannten sie oben immer stärker aus als unten. Wollte man sie auch unten hinreichend brennen, so brannten sie oben zu sehr, und stellte man mehrere in denselben Brennofen, und richtete sich ganz nach diesen Platten, so konnte man keine anderen Thonwaaren daselbst brennen, da diese grösstentheils eine höhere Temperatur erforderten, wodurch ein grosser Brennmaterialien-Aufwand entstand.

Endlich kam ich auf den Gedanken, diese Platten im Kühlofen des Streckofens selbst zu brennen. Ich stellte solche desshalb an den Seitenwänden dieses Ofens möglichst senkrecht auf, und liess sie während einer Arbeit in demselben stehen, kehrte sie dann um, und liess sie über die nächste Arbeit wieder stehen, wo sie ziemlich gut und ganz gleich gebrannt und vollkommen gesund und gerade geblieben waren. Ich liess sie hierauf auf der einen Seite mit einer harten, ganz reinen Sandsteinplatte abschleifen, wieder in denselben Ofen bringen, und mehrere Wochen unter öfterem Umkehren stehen, wo sie dann völlig gebrannt wurden, ganz gerade blieben, und noch die Eigenschaft erhielten, dass sie den Temperatur-Wechsel sehr gut ertragen konnten.

Nachdem ich nun auch hiemit zu Stande gekommen war, konnte ich erst

3. auf eine richtige Zusammensetzung der Thonmasse ausgehen.

Während der Zeit, als ich Versuche mit Bereitung dieser Streckplatten machte, hatte ich auch Gelegenheit, viele Erfahrung über Behandlung des Thones zu Glasofentheilen und Glashäfen zu machen. Es ist auf den mehrsten Glashütten gebräuchlich, dass man zu Zusammensetzung der Thonmasse zu Glasöfentheilen die noch brauchbaren Ueberbleibsel früherer Oefen als Cement anwendet. Ebenso verwendet man auch gewöhnlich die Masse der abgängigen Häfen, nachdem das anhängende Glas und Glasur abgeschält worden, als Cement bei Fertigung neuer Häfen. Dass dieses Verfahren für den Zusammenhang der einzelnen Theile eines Thonstückes nur sehr nachtheilig sei, davon kann man sich überzeugen, wenn man ein solches Gemenge, nachdem es angemengt und recht geknetet ist, vollständig trocken werden lässt, und dann mit dem Vergrösserungsglase betrachtet. Man wird finden, dass dadurch, dass das zu sehr gebrannte Cement, welches im Trocknen sowie im nachfolgenden Brennen, nur sehr wenig schwindet, sich von dem umgebenden fetten Thone an vielen Stellen losreisst, da dieser sich weit mehr zusammenzieht. Diess erleichtert zwar das Entweichen des Wassers, wesshalb solche Thone auch schneller und ohne zu reissen trocknen, giebt ihnen auch die Eigenschaft, den Temperaturwechsel besser auszuhalten, stört aber den Zusammenhang der einzelnen Theile ausnehmend, und macht alle auf diese Art gefertigte Thonwaaren locker, wodurch sie nicht nur zerbrechlicher werden, sondern auch weit schmelzbarer, da sie von allen Arten von Flussmaterial weit leichter durchdrungen und aufgelöst werden. Da theils das, was man von den ausgebrannten Glasöfen und Häfen, nachdem dieselben von der Glasur gereinigt sind, erhält, nicht immer hinreicht um das Cement für den Ofenbau und die Glashäfen zu gewinnen, theils namentlich die Glashäfenstücke und die innern Theile des Glasofens durch Einwirkung von Hitze und Flussmittel wie Porzellan halbgeschmolzen sind, mithin viel von ihrer Feuerbeständigkeit verloren ha-

ben, so muss von Zeit zu Zeit roher Thon gebrannt werden. Während eines solchen Brandes wurde der Ofen so schadhaft, dass man ihn vor der Zeit musste erkalten lassen. Der zunächst an der Einströmungsöffnung gelegene Thon war vollständig hart gebrannt, der entferntere weniger, und manche grössere Stücke waren in der Mitte noch ungebrannt, so wie die von der Einströmungsöffnung entfernt gelegenen Stücke auch nur so gebrannt waren, dass sie gerade die Fähigkeit, mit Wasser eine bildsame Masse zu geben, verloren hatten. Es war mithin ein Gemenge von allen Stufen der Härte vorhanden. Ich liess hievon mit Zusatz der gehörigen Menge ungebrannten Thons Glashäfen fertigen, und fand, dass noch keine Glashäfen den Einwirkungen der Hitze und der Flussmittel besser widerstanden hatten, nur waren sie im Trocknen und Brennen etwas empfindlich.

Diese Erfahrungen wendete ich nun auf die Fertigung von Streckplatten an, und setzte die Masse folgendermaassen zusammen:

40	Theile	von diesem auf obige Art gebrannten Thone,
15	-	— Cement v. Ofenzeug,
25	-	rohen Thon von Grünstadt,
20	-	rohen Thon von Baaden,
100		

da letzterer immer eine grössere Dichtigkeit der Thonwaaren bewirkte.

Die hieraus gefertigten Platten thaten zwar ziemlich gute Dienste, zerbrachen aber doch mehr oder minder bald. Die Masse hatte daher noch immer nicht genug Zusammenhang. Um diesen zu bewirken, liess ich das obige Gemenge, bevor es nass gemacht wurde, durch ein feineres Sieb treiben, als bisher geschehen war, um eine innigere Verbindung der einzelnen Theile zu bewirken; diess half zwar in etwas, allein immer brachen noch von Zeit zu Zeit Platten.

Ich überzeugte mich durch mehrere Untersuchungen, dass der Fehler immer noch darin liege, dass die Hitze des Streckofens nicht hinreiche, die einzelnen Theile der Masse der Platte in den Zustand zu bringen, in welchem sie zusammenzusintern anfangen, und wodurch die Steingutmasse ihre Festigkeit bekommt.

Dass diese Temperatur aber nicht angewendet werden dürfe, da sich die Platten in derselben krumm ziehen, habe ich oben angeführt. Es war also das Hinzukommen eines Stoffes erforderlich, welcher dieses Zusammensintern beförderte, und dieser Stoff konnte nichts anderes sein, als schon gebildetes Glas, welches sich in der Temperatur des Streckofens vollständig erweichte und das Zusammenschmelzen der einzelnen Gemengtheile der Thonmasse bewirkte.

Ich machte desshalb folgende Zusammensetzung:

40	Theile	nach obenbeschriebener Art gebrannten Thon,
12	-	Cement von Ofenzeug,
22	-	rohen Grünstädter Thon,
18	-	— Thon von Baaden,
8	-	fein gepochtes Glas,
100		

liess alles durch ein sehr feines Sieb treiben, gut vermengen und kneten, und dann Platten fertigen.

Diese hielten über ein halbes Jahr, und waren in jeder Beziehung die besten, die noch gemacht worden waren.

Da sich diese Zusammensetzung so tauglich bewiesen hatte, so machte ich folgende Zusammensetzung:

37	Theile	auf obige Art gebrannten Thon,
18	-	Glashafenschaalen,
25	-	rohen Thon von Grünstadt
20	-	— — — Baaden.
100		

Unter Glashafenschaalen versteht man die Glasur der abgängigen Glashafen, welche mit dem daranhängenden Glase abgeschlagen wird; es ist immer ein Gemenge von porcellanartig gebranntem, mithin halbgeschmolzenem Thon, wirklichem Glase und einem sehr thonreichen Glase.

Dieses Gemenge wurde wieder möglichst sorgfältig zu Platten verarbeitet und in den Streckofen gebracht.

Diese Platten entsprachen allen Anforderungen und liegen nun über 3 Jahre in den beiden Streköfen, haben das Strecken von mehr als 60,000 Bund Fensterglas ausgehalten, und sind nicht nur ganz unbeschädigt, sondern durch das öftere Ueberbiegeln äusserst glatt geworden, so dass kein Unterschied zwischen Tafeln, welche auf Glaslagern, und solchen, welche auf diesen Platten gestreckt worden, zu bemerken ist. Als Vor-

sichtsmaassregel stellt man übrigens immer zwei Platten in dem Streckofen auf, dass wenn eine oder die andere der im Gebrauch befindlichen schadhaft würde, sogleich gut gebrannte Platten vorräthig sind.

4. In Beziehung auf die Bewegung der Platten.

Wie schon oben bemerkt, glückten die Versuche, die Platten auf Rollen zu bewegen, aus mehreren Gründen nicht, und zwar um so weniger, je grösser die zu streckenden Tafeln waren, und je mehr Glas in einem Ofen gestreckt werden musste. Es war daher keine Wahl, als die Platten hin und her zu schieben.

Platten von Thon in Falzen von Thon hin und her zu bewegen, ging nicht wohl an, weil sich beides zu sehr abnützte, und die Platten zu schwer gemacht werden müssten. Ich liess daher Fig. 1 starke Stücke *zzzz* und *ź ź ź ź* von gebrannter Erde fertigen, welche, wie Fig. 2 auch deutlich zeigt, zwei übereinanderstehende Falze hatten, — damit die Platten hierin hin und her geschoben werden konnten. Die tiefer liegenden Falze konnten gleiche Länge haben; bei den der Oeffnung *q r* zunächstliegenden Falzen konnte aber der obere Theil nicht bis *s* reichen, weil man sonst die untere Glastafel nicht hätte aufheben können. Auf diese Falze liess ich dann Eisenstäbe legen, welche, damit sie fest liegen blieben, in die Thonsteine eingelassene Zapfen hatten. Die Löcher, in welche diese Zapfen passten, mussten indessen wegen der Ausdehnung des Eisens in der Wärme länger gemacht werden, so dass der Zapfen gehörig Spielraum hatte.

Ferner liess ich für die Platten Rahmen von Eisen machen, welche die Fig. 4 bezeichnete Form und die Grösse der Platten hatten.

Die vorstehenden Köpfe *a a* hievon sind die senkrecht aufgebogenen Enden der eisernen Stäbe, aus welchen dieser Rahmen gemacht ist, und so hoch als die Platte dick ist. *b* ist ein Kloben mit einer runden Oeffnung, in welche ein eiserner Haken passt, mit dem die Rahmen sammt den darin liegenden Platten hin und her geschoben werden. Bei *c* ist ein ungefähr 1″ vorstehender Lappen, unter welchen die Platte geschoben wird, einestheils damit sie fest im Rahmen liegt, andern-

theils aber, damit die Stange, in welcher der Kloben *b* befestigt ist, und welche am mehrsten auszuhalten hat, sich, wenn das Eisen glühend geworden, nicht hinabsetzt, und auf der untern Platte aufliegt. Die beiden Stäbe, welche die längere Seite des Rahmens bilden, sowie die 4 Eckstäbe liegen auf der breiteren Fläche, jene, welche die kürzere Seite bilden, auf der schmalen Fläche.

Die senkrechte Entfernung der obern und untern Falze *i k* Fig. 2 musste gleich sein der Dicke der Stäbe des eisernen Rahmens der Platte und dem Spielraum, der für die Bewegung der übereinanderlaufenden Platten nöthig war, zusammengenommen. Die Eisendicke betrug 3‴, die Dicke der Platte 1″; der Spielraum musste 6‴ betragen, da sich der obere Rahmen, wenn er warm wurde, immer etwas herabsenkte, und für die Glastafel immer auch 2‴ angenommen werden musste.

Die horizontale Entfernung der Falze musste gleich sein der Breite der Platten, der doppelten Dicke des Rahmens, der Ausdehnung des Rahmens in der Wärme und noch einem kleineren Spielraum bei der Bewegung der Platte. Der Unterschied der Grösse beider Platten musste jedenfalls so gross sein, dass die Eisenstäbe á á Fig. 4 vollständig auf den in dem obern Falze liegenden Eisenstäben auflagen.

Soll nun gestreckt werden, so werden beide Platten auf den Rahmen in den Aufstellofen geschoben, weil dieser nie so heiss wird wie der Streckofen, und beide eingeschürt. Um die eisernen Schienen in den Falzen vor dem Verbrennen zu schützen, werden sie mit zerfallenem abgelöschten Kalke bedeckt, der vor dem Beginnen der Arbeit wieder hinweggeräumt wird. Ist der Ofen gehörig warm, so wird die obere Platte mit einem Haken, welcher durch die Oeffnung *f g* Fig. 1 in den Ofen gebracht worden, an dem Ringe *b* Fig. 4 in den Streckofen gezogen, die Glascylinder auf dieselbe gelegt, ausgestreckt, dann die Platte mit der Tafel in den Aufstellofen geschoben, die untere Platte in den Streckofen gebracht, ein Cylinder darauf ausgestreckt, dieselbe auch in den Kühlofen geschoben, dann die obere Platte, von welcher die Tafel unterdessen aufgestellt worden, geholt u. s. w.

Wenn alles gut eingerichtet ist, streckt man auf diese Weise in derselben Zeit $\frac{1}{5}$ mehr Tafeln von gleicher Grösse

als auf Glaslagern; die eisernen Rahmen und Schienen können, wenn sie sorgfältig behandelt werden, 1 Jahr halten, wo sie dann erneuert werden müssen. Es trägt sehr zu ihrer Erhaltung bei, wenn sie nach jedem Strecken, so lange sie noch warm sind, mit Fett bestrichen werden.

Die Vortheile dieser Einrichtung sind so einleuchtend, dass solche schon auf mehreren Hütten Nachahmung gefunden hat.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Versuche über die Einwirkung des Salmiaks auf einige schwefelsaure Salze und auf Silber,*

von

A. Vogel in München.

Wenn man eine concentrirte Auflösung von grünem Eisen-Vitriol mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von Salmiak zu gleichen Raumtheilen vermengt, so bilden sich nach 24 Stunden durchsichtige Krystalle von hellgelber Farbe. Wird das Gemeng der beiden Flüssigkeiten, anstatt es stehen zu lassen, ins Kochen gebracht, so setzt sich sogleich eine bedeutende Menge von ockergelbem Pulver zu Boden, welche letztere Erscheinung bei der Auflösung des schwefelsauren Eisens, wenn sie für sich und ohne Salmiak bis zum Aufkochen erhitzt wird, obwohl in einem viel geringern Grade, ebenfalls stattfindet. Dieser gelbe, mit hinreichendem Wasser gewaschene, ockerartige Niederschlag verhält sich wie reines Eisenoxyd ohne Gehalt an Schwefelsäure.

Die oben erwähnten, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind sehr hart, durchsichtig, gelblichweiss und im Wasser viel weniger auflöslich als der grüne Vitriol selbst. Wenn sie in einer Glasröhre an der Weingeist-Flamme schnell erhitzt werden, so blähen sie schwach auf, ohne zu schmelzen, nehmen dann eine mattweisse Farbe an und verlieren ihre Durchsichtigkeit; hiebei entweicht, ausser dem Wasser, anfangs freies und zuletzt schwefelsaures Ammoniak. Bei einer Temperatur von + 50° R. verlieren die Krystalle ihr Wasser und ihre Durchsichtigkeit nicht; aber bei einer Temperatur nahe am Kochpuncte des Wassers, werden sie undurchsichtig, ohne jedoch in Staub zu zerfallen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entsteht

kein Aufbrausen, aber sie treten der hinzugefügten Säure nach und nach ihr Krystallwasser ab und werden undurchsichtig.

Die Auflösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes ist vollkommen farblos; durch blausaures Eisen-Kali entsteht in derselben ein bläulicher, beinahe weisser Niederschlag; auch die Gallustinctur wird davon nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit schwarz. Neutrales kohlensaures Kali giebt einen grauweissen Niederschlag, eben so Ammoniak und Kali; durch Einwirkung des letztern wird daraus Ammoniak entwickelt. Salpetersaures Silber schlägt kein Chlorsilber aus der Auflösung nieder, nur wird das Silber aus dem angewendeten Reagens nach einiger Zeit mit einem Ueberzug vom blauen ins weisse metallisch reducirt, woraus sich ergiebt, dass sich in den Krystallen keine Hydrochlorsäure befindet und dass das im Wasser aufgelöste Salz folglich als ein schwefelsaures Eisen-Oxydul-Ammoniak zu betrachten ist.

Da in dem krystallisirten Salz keine Hydrochlorsäure enthalten ist, so handelt es sich darum, auszumitteln, was aus der im Salmiak gebundenen Hydrochlorsäure geworden sein könne. In Freiheit wird sie nicht gesetzt, denn beim Abdampfen der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit entwickelt sich aus derselben kein hydrochlorsaures Gas, auch wurde die Lackmustinctur von der Mutterlauge nicht stärker geröthet, als von der Auflösung des zu den Versuchen angewendeten schwefelsauren Eisens.

Bei dieser gegenseitigen Zersetzung bildet sich indessen auch kein Eisen-Chlorid, vielmehr ein Salz mit zwei Basen, in welchem die Hydrochlorsäure durch Ammoniak und Eisenoxydul neutralisirt ist. — Wenn also der Salmiak einen Theil seines Ammoniaks an das sich bildende krystallisirte schwefelsaure Eisenammoniak abtritt, so nimmt er dafür aus dem grünen Vitriol gerade soviel Eisenoxydul wieder auf, als er bedarf, und bildet ein neutrales Doppelsalz, nämlich: das hydrochlorsaure Eisenoxydul-Ammoniak, welches in der Mutterlauge bleibt.

Beim Verdampfen der Mutterlauge und durch Abkühlen derselben krystallisirt diess letztere neben dem überflüssigen Salmiak, wovon es sich mechanisch leicht trennen lässt. Es zeigt sich in sehr harten, durchsichtigen Octaedern von orangegelber Farbe; mit concentrirter Schwefelsäure braust es auf und entwickelt hydrochlorsaures Gas; ebenso wird, durch einen

Zusatz von Kalk, Ammoniak daraus entwickelt. An der Luft erleidet es keine Veränderung, wird nicht feucht und verwittert auch nicht in einer sehr trocknen und warmen Luft. Beim Erhitzen in einer Glasröhre, sublimirt sich Salmiak und es bleibt Eisenoxyd zurück. In Wasser ist es leicht auflöslich, aber nicht in Weingeist. Die wässerige Auflösung verhält sich zu den Reagentien als ein hydrochlorsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

Schwefelsaures Kupfer.

Wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer etwas Salmiak bringt, so nimmt die blaue Flüssigkeit augenblicklich eine smaragdgrüne Farbe an. Werden concentrirte kalte Auflösungen von Salmiak und Kupfer-Vitriol zu gleichen Raumtheilen mit einander vermengt, so entsteht ebenfalls eine grüne Flüssigkeit, und schon nach einer halben Stunde bilden sich bläulichweisse Krystalle, woraus sich ergiebt, dass das entstandene Salz in Wasser weniger auflöslich ist, als die beiden angewendeten Salze einzeln genommen. Nach 24 Stunden Ruhe hat sich die Menge der Krystalle bedeutend vermehrt, und nun haben sie auch an Umfang sehr zugenommen. Die Bildung von grössern Krystallen findet aber auch dann statt, wenn man das Gemeng der beiden erwähnten Flüssigkeiten einige Minuten lang aufkochen und dann wieder abkühlen lässt.

Die entstandenen Krystalle sind von bläulichweisser Farbe; wenn aber durch ein zu lang anhaltendes Kochen nach dem Abkühlen etwas Kupfer-Vitriol mit angeschossen sein sollte, so ist dasselbe, durch seine azurblaue Farbe, von den bläulichweissen Krystallen leicht zu unterscheiden und zu trennen.

In warmer, trockner Luft verlieren sie ihr Krystallwasser und werden undurchsichtig; mit concentrirter Schwefelsäure brausen sie nicht auf, sondern werden nur durch den Verlust ihres Krystallwassers weiss; eine Auflösung der Krystalle in Wasser wird durch salpetersaures Silber nicht getrübt, woraus sich ergiebt, dass keine Hydrochlorsäure darin enthalten ist.

In einer Glasröhre an der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt das scharf ausgetrocknete Salz, und wird grün, wobei Wasser und schwefelsaures Ammoniak entweichen. Nach dem Erkalten nimmt es wieder eine weisse Farbe an. Es ist weniger auflöslich im Wasser, als der blaue Vitriol; vom kochenden

Wasser erfordert es 1½ Theil, aus welcher heissen Auflösung sich beim Abkühlen sogleich Krystalle absetzen.

Wenn man die, von dem schwefelsauren Kupfer-Ammoniak abgegossene Flüssigkeit noch weiter abdampft, so bilden sich zeissiggrüne, an der Luft unveränderliche Krystalle, welche sich wie hydrochlorsaures Kupfer-Ammoniak verhalten.

Schwefelsaures Mangan.

Durch das Vermengen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Mangan und Salmiak entstehen nach Verlauf von einigen Tagen keine Krystalle, wenn man die gemengten Flüssigkeiten aber etwas abdampft und dann wieder abkühlen lässt, so bilden sich sehr harte, weisse Krystalle, welche weder dem Salmiak noch dem schwefelsauren Mangan ähnlich sind. Sie haben eine gelblichweisse Farbe, und sind durchscheinend. Bei 60 bis 70° Wärme verlieren sie zum Theil ihr Krystallwasser und werden undurchsichtig. In einer Glasröhre erhitzt, entweicht das Wasser und schwefelsaure Ammoniak. Von Hydrochlorsäure sind die gereinigten Krystalle vollkommen frei. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit enthält das andere Doppelsalz, bestehend aus Hydrochlorsäure, welche durch Manganoxyd und Ammoniak neutralisirt ist.

Man sieht, dass die drei erwähnten schwefelsauren Salze, aus Eisen, Kupfer und Mangan, durch Salmiak nicht vollkommen, sondern nur zur Hälfte zersetzt werden können, wobei sich das Ammoniak aus dem Salmiak, in zwei Theile theilt und zur Entstehung zweier Doppelsalze Veranlassung giebt, wovon das schwefelsaure schwerer auflöslich ist und zuerst krystallisirt.

Der Salmiak, welcher einen Theil seines Ammoniaks abgetreten hat, nimmt gerade soviel Metalloxyd, als er verloren, wieder auf, und bildet damit das andere Doppelsalz, in welchem die Hydrochlorsäure mit dem Ammoniak und dem Metalloxyd verbunden ist. Die auf die angegebene Weise dargestellten schwefelsauren Doppelsalze verhalten sich übrigens eben so, wie diejenigen welche sich bilden, wenn man nach Berzelius und Mitscherlich die Vitriole durch schwefelsaures Ammoniak zersetzt, oder als wenn man aus den genannten schwefelsauren Metallsalzen die Hälfte des Oxyds durch Ammoniak niederschlägt.

Die übrigen schwefelsauren, in Wasser auflöslichen Metallsalze verhalten sich wahrscheinlich zum Salmiak wie die hier untersuchten aus Eisen, Kupfer und Mangan.

Vom Gips ist es nachgewiesen, dass er im Wasser, welches Kochsalz oder Salmiak enthält, auflöslicher ist, als im reinen Wasser. Als ich Gipspulver mit Salmiakauflösung kochte, liess sich diese grössere Auflöslichkeit desselben zwar wahrnehmen; allein als die klare Auflösung des Gipses in Salmiak-Wasser abgedampft und der Salmiak durch Erhitzen davon sublimirt war, blieb reiner Gips zurück, welcher keine Spur von hydrochlorsaurem Kalk enthielt.

Der schwefelsaure Baryt wird durch Kochen mit Salmiakwasser weder aufgelöst noch zersetzt.

Schwefelsaures Blei.

Wenn man eine verdünnte Auflösung von Salmiak nur einige Minuten lang mit schwefelsaurem Blei in Berührung lässt und dann die Flüssigkeit filtrirt, so ist sie bleihaltig, aber durch Aufkochen des schwefelsauren Bleies mit der Salmiakauflösung wird die Quantität des Bleies in derselben noch viel beträchtlicher. Wird das künstliche, hinreichend gewaschene, schwefelsaure Blei mit einer verdünnten Salmiakauflösung gekocht, und die Flüssigkeit noch kochend heiss filtrirt, so trübt sie sich während des Erkaltens und es setzen sich glänzende Krystalle von Chlorblei zu Boden; in der, von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit, ist nun schwefelsaures Ammoniak enthalten.

Wenn man etwas schwefelsaures Blei zu wiederholten Malen mit einer Quantität Salmiakauflösung kocht, und die Flüssigkeit jedesmal abgiesst, so gelangt man endlich dahin, das schwefelsaure Blei gänzlich zu zersetzen, woraus Chlorblei und schwefelsaures Ammoniak entstehen.

Die Bildung des Chlorblei's ist vorzüglich bedeutend beim ersten Aufkochen; allmälig geht die Zersetzung des schwefelsauren Bleies, so wie diess mehr basisch wird, schwächer von statten; in der 5ten und 6ten Aufkochung mit frischen Quantitäten Salmiakwasser wurden durch Hydrothionsäure noch Blei und durch salzsauren Baryt noch Schwefelsäure ange-

zeigt, was immer auf eine schwache Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleies hindeutet. —

Salmiak auf Silber.

Die Erscheinung, dass salmiakhaltige Mixturen die silbernen Löffel, wenn sie nicht gleich wieder gereinigt werden, schwarz machen, war schon vor langer Zeit von den Aerzten, so wie von Laien, beobachtet worden und Herr Dr. Wetzlar in Hanau hat dieselbe einer besondern Aufmerksamkeit gewürdiget. Er betrachtet den schwarzen Ueberzug im silbernen Löffel als ein Subchlorid des Silbers, welches in kaustischem Ammoniak auflöslich sein soll, und ist der Meinung, dass der schwarze Fleck auf *reinem* Silber nicht entsteht, sondern nur dann zum Vorschein kommt, wenn man ein Stück Kupfer in die Salmiakauflösung auf das Silber legt, und dass folglich der schwarze Ueberzug des silbernen Geschirres nur eine Folge des mit dem Silber legirten Kupfers ist*).

Um diese Versuche zu wiederholen, verschaffte ich mir ganz reines Silber und liess es in Blättchen schlagen, denn das im Handel vorkommende Blattsilber enthält zuweilen Spuren von Kupfer. Mit diesem reinen Silber machte ich folgende Versuche**): Silberblättchen mit einer verdünnten oder concentrirten Auflösung von Salmiak übergossen und in einer damit angefüllten, wohl verschlossenen Flasche, in der Dunkelheit aufbewahrt, oder auch dem Tageslicht ausgesetzt, erleiden in mehreren Monaten hinsichtlich ihres metallischen Glanzes keine merkliche Veränderung, obgleich sich in der Flüssigkeit immer schwache Spuren von Silber aufgelöst befinden.

Wird der Versuch aber so angestellt, dass man die mit der Salmiakauflösung bedeckten Silberblättchen der Luft aussetzt, so verliert das Silber allmälig seinen metallischen Glanz und verschwindet nach einigen Tagen grösstentheils und hinterlässt nur eine geringe Menge eines grauen Staubes, welcher leicht schmelzbar ist und sich wie Chlorsilber verhält.

*) Siehe Schweigger's Journal der Chemie und Physik. Bd. 32. S. 473. —

**) Dass das wässrige Kupferchlorid und Eisenchlorid das reine Silber augenblicklich schwarz machen, ist eine Thatsache, welche schon von Lebaillif und Smithson wahrgenommen wurde. —

Das Silber wird schneller angegriffen und aufgelöst, wenn man die, mit der Salmiakauflösung zerriebenen Silberblättchen in einen Glaskolben bringt, welcher einen sehr flachen Boden hat, so dass das Silber von der Flüssigkeit kaum bedeckt ist; man verschliesst den Kolben nicht hermetisch, wodurch der Zweck erreicht wird, dass die Luft Zutritt behält und dass sich das Wasser der Salmiakauflösung doch nicht so leicht verflüchtiget, denn in einem offenen Gefässe verdampft das Wasser zu schnell, der Salmiak krystallisirt, indem er vegetirend in die Höhe steigt, wodurch die Einwirkung auf das Silber gänzlich aufgehoben wird.

Wenn die Silberblättchen in der Salmiakauflösung grösstentheils verschwunden sind, so verhält sich die Flüssigkeit wie folgt: An ihrer Neutralität hat sie keinen Verlust erlitten und ammoniakalische Eigenschaften waren darin nicht wahrzunehmen. Wird sie mit einigen Tropfen destillirtem Wasser vermengt, so entsteht eine bedeutende Trübung und es setzt sich ein weisser Niederschlag zu Boden, welcher in Salpetersäure unauflöslich ist, sich aber in Ammoniak gänzlich auflöst; der Sonne ausgesetzt, wird der weisse Niederschlag bald schwarz und verhält sich ganz wie Chlorsilber; auch wird in der, von den Silberblättchen abgegossenen Salmiakauflösung durch Hydrothionsäure ein schwarzer Niederschlag hervorgebracht.

Wenn die concentrirte silberhaltige Auflösung mit so vielem Wasser versetzt ist, dass durch einen neuen Zusatz von Wasser kein fernerer Niederschlag mehr erfolgt, so wird die klar abgegossene Flüssigkeit durch Hydrothionsäure doch noch schwarz gefällt, aber durch Zusatz von Hydrochlorsäure lässt sich die Gegenwart des Silbers nicht darinnen nachweisen. Es folgt hieraus, dass sich in der concentrirten Salmiakauflösung eine beträchtliche Menge Chlorsilber befindet, wovon die grösste Menge durch Wasser niedergeschlagen wird, dass aber in einer verdünnten auch noch Spuren davon enthalten sind.

Uebrigens löst sich das, aus dem salpetersauren Silber, durch Kochsalz oder durch Hydrochlorsäure frisch niedergeschlagene Chlorsilber in einer concentrirten Auflösung von Salmiak vollkommen klar auf und wird daraus durch Zusatz von Wasser grösstentheils wieder niedergeschlagen. Die concentrirte silberhaltige Salmiakauflösung setzt zwar, wenn con-

centrirte Hydrochlorsäure hinzugefügt wird, Krystalle ab, welche indessen, durch Zusatz von Wasser, wieder aufgelöst werden; aber mit dem Verschwinden dieser Krystalle bildet sich ein weisser, pulverartiger, in Salpetersäure unauflöslicher Niederschlag, welcher an der Sonne schwarz wird, und sich wie Chlorsilber verhält.

Dass die Hydrochlorsäure in der concentrirten Salmiakauflösung einen krystallinischen Niederschlag bildet, ist nur dem Umstand zuzuschreiben, dass die Säure der Flüssigkeit Wasser entzieht, und folglich den Salmiak abscheidet, wie diess auch der Fall ist, wenn eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Baryt mit Hydrochlorsäure, Salpetersäure oder mit zerflossenem salzsauren Kalk versetzt wird, wodurch sich salzsaurer Baryt absetzt, welcher in einer hinreichenden Menge Wasser gänzlich wieder auflöslich ist.

Dass nun in der Salmiakauflösung Silber enthalten ist, unterliegt, nach den angegebenen Resultaten, wohl keinem Zweifel; es bleibt aber noch auszumitteln, in welchem Zustande es sich darinnen befindet. Da bei einem gelinden Erwärmen der Salmiakauflösung mit Silber, Spuren von Ammoniak frei werden (denn das im Kolben über der Flüssigkeit aufgehängte Curcuma-Papier wird schwach bräunlich), so lässt es sich denken, dass auch die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch werden könnte, und somit wäre denn die Möglichkeit vorhanden, dass das Chlorsilber hier, vermittelst des abgeschiedenen Ammoniaks aufgelöst sein könnte; allein wenn man die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhält, wodurch jede etwa frei gewordene Spur von Ammoniak verflüchtiget werden müsste, so wird doch die Flüssigkeit dadurch nicht im Geringsten getrübt, und es setzt sich kein Chlorsilber ab. Es scheint demnach, dass das Chlorsilber als solches in der neutralen Salmiakauflösung enthalten ist, aus welcher es aber grösstentheils, wie wir schon gesehen haben, durch Wasser wieder herausgeschlagen werden kann.

Wird die silberhaltige Salmiakauflösung bis zur Trockne abgedampft, und dann der Salmiak sublimirt, so bleibt das Chlorsilber zurück. Die Quantität des Chlorsilbers in dem silberhaltigen Salmiak ist indessen nicht zu gross, dass man die Verbindung als ein Doppelsalz betrachten könnte; auch scheint der

Silbergehalt keinen Einfluss auf die Krystallform des Salmiaks zu haben, denn die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen Krystalle, welche von denen des reinen Salmiaks nicht merklich verschieden sind; nur wird ein silberhaltiger Salmiak, wenn man ihn mit Hydrothionsäure benetzt, schwarz und in Wasser löst er sich nicht vollkommen auf, indem sich hier Chlorsilber absetzt.

Dass die Chloride mit alkalischer Basis eine Spur von Chlorsilber aufzulösen im Stande sind, ist schon von Gay-Lussac und Liebig, so wie von H. Rose nachgewiesen worden; wie weit diess mit dem Salmiak der Fall ist, habe ich noch durch folgende Versuche auszumitteln gesucht.

Wenn man eine kalte und concentrirte Auflösung von Salmiak mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber in kleinen Portionen versetzt, so entsteht im Berührungspuncte der beiden Flüssigkeiten ein weisses Pulver, welches durch Umrühren wieder verschwindet; man kann noch lange Silbersalz zufügen, bis dass endlich der Niederschlag sich nicht wieder auflöst, sondern schwebend in der Flüssigkeit bleibt und ihr ein milchiges Ansehen giebt. Wird letztere trübe Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so verschwindet der Niederschlag gänzlich, ein Beweis, dass das Chlorsilber in einer heissen Salmiakauflösung noch auflöslicher ist, als in einer kalten.

In einer kochenden concentrirten Salmiakauflösung kann man eine nicht unbedeutende Menge frisch gefälltes Chlorsilber auflösen. Lässt man die kochende Flüssigkeit, welche das Maximum von Chlorsilber aufgenommen hat, in einem verschlossenen Kolben an einem dunklen Orte langsam erkalten, so scheidet sich beim Abkühlen ein Theil Chlorsilber in kleinen undurchsichtigen Nadeln wieder ab, ein anderer bleibt aber darin aufgelöst.

Obgleich das Freiwerden des Ammoniaks aus der Salmiakauflösung, ohne Erwärmen derselben, wie wir weiter oben gesehen haben, nur wenig bemerkbar wird, so ist die Entwickelung des Ammoniaks doch viel bedeutender, wenn der Versuch bei einer hohen Temperatur angestellt wird. Zu dem Ende wurde auf den Boden einer Glasröhre etwas trockner Salmiak gebracht, und auf eine gewisse Entfernung in der horizontal liegenden Röhre ein Stück reines Silber. Letzteres

wurde vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Glasröhre sich erweicht, alsdann wurde durch eine andere Lampe der Salmiak erwärmt, um die Dämpfe desselben über das erhitzte Silber zu treiben. Es entwickelte sich nun aus der Mündung der Glasröhre viel Ammoniakgas, und ein in die Röhre gehaltenes Curcuma-Papier wurde sehr braun. —

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich:

1) Dass bei der Zersetzung des schwefelsauren Eisens, Kupfers und Mangans der Salmiak sein Ammoniak nur zum Theil an die genannten schwefelsauren Salze abtritt, und dafür eben so viel Oxyd wieder aufnimmt, als zu seiner Neutralisation nöthig ist, woraus zwei ammoniakalische metallische Doppelsalze entstehen, wovon das eine mit Schwefelsäure zuerst krystallisirt, während das andere mit Hydrochlorsäure in der Mutterlauge bleibt.

2) Dass der Gips und der schwefelsaure Baryt durch Salmiak keine Zersetzung erleiden.

3) Dass das schwefelsaure Blei durch Salmiak gänzlich zersetzt wird, woraus schwefelsaures Ammoniak und Bleichlorid entstehen.

4) Dass das reine Silber, in einer concentrirten Salmiakauflösung, beim Zutritt der Luft, fast gänzlich aufgelöst wird, und dass die Gegenwart des Kupfers zu dieser Einwirkung nicht nothwendig ist.

5) Dass sich hierbei Chlorsilber bildet, welches in der Salmiakflüssigkeit aufgelöst bleibt.

6) Dass die concentrirte Salmiakauflösung eine bedeutende Menge Chlorsilber auflöst, welches durch Wasser grösstentheils daraus niedergeschlagen wird.

7) Dass die concentrirte kochende Salmiakauflösung noch mehr Chlorsilber auflöst, wovon sich durch langsames Abkühlen ein Theil wieder in kleinen Krystallen abscheidet.

8) Endlich, dass aus den Salmiakdämpfen, wenn sie auf heisses, nicht glühendes Silber geleitet werden, eine beträchtliche Menge Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.

2) *Verfahren der Chinesen bei der Fabrikation der Tam-tams und Cymbeln.*

Auszug aus einer chinesischen Encyclopädie der Künste und Gewerbe, betitelt Tiang-kong-kaï-we.

(Biblioth. royale, fond de Fourmont. no. 358. tom 11. p. 51.)

Von

STANISLAS JULIEN.

(Ann. de Chimie et de Physique. Novembre 1833. p. 329.)

Das Rothkupfer, welches zur Verfertigung von musikalischen Instrumenten gebraucht wird, darf nur mit Bergzinn*) legirt werden, das ganz ohne Bleigehalt ist**).

Zur Verfertigung der Tam-tams (Lo) etc., verbindet man 8 Pfd. Rothkupfer mit 2 Pfd. Zinn. Beide Metalle müssen viel reiner sein, wenn man Glöckchen oder Cymbeln verfertigen will.

Will man ein Tam-tam fabriciren, so darf man es nicht zuerst in seine Form giessen, und dann durch Hammerschläge schmieden; sondern man schmilzt zuerst eine dicke Metallplatte, schneidet sie rund und schlägt sie dann erst mit dem Hammer. Dieses geschieht so, dass man die runde Metallplatte auf den Boden legt. Wenn das Instrument sehr gross werden soll, so stellen sich vier bis fünf Arbeiter darum, und schlagen mit einem Hammer darauf. Die kleine Metallplatte streckt sich nun, wird breiter, erhält Ränder und fängt an wie eine Saite zu tönen. *Alle diese Töne entstehen an den Puncten, wo die Platte vom Hammer geschlagen worden ist* ***).

Mitten in dieser kupfernen Trommel wird eine runde Erhöhung angebracht, dieselbe mit dem Hammer geschlagen, und dadurch erhält das Instrument seine Töne. Man unterscheidet

*) Die Chinesen haben zwei Sorten Zinn: Berg- und Flusszinn; beide werden aus der Provinz *Kouang-si* bezogen.

**) Im chinesischen Texte heisst es: Zinn, das nicht den geringsten *Dampf* von Blei enthält.

***) Wörtlich: entstehen an den Puncten des kalten Hammers. Es scheint also, dass die Tam-tamlegirung heiss gehämmert wird; auch hat man durch Erfahrung gefunden, dass dieselbe spröde wird, wenn man sie nach langsamem Erkalten hämmert.

deren zwei: nämlich den männlichen und weiblichen Ton. Sie hängen beide von der Grösse der Erhöhung ab, daher dieselbe mit vieler Genauigkeit auf dem Rücken der Platte angebracht werden muss. Durch Verdoppelung der Hammerschläge erhält das Instrument einen tiefern Ton *).

Bemerkungen von Darcet über den vorigen Auszug.

In der ganzen vorigen, mir mitgetheilten Note finde ich keine einzige richtige Angabe als die der Zusammensetzung des Metalls der Tam-tams und Cymbeln.

Ich habe 7 Tam-tams und 22 Cymbeln analysirt, und in 100 Thl. nie mehr als ungefähr

80 Thl. Kupfer und
20 - Zinn
100

gefunden. Freilich hat man mir vor vier oder fünf Jahren, einen Originalbrief eines Missionärs an den frühern Minister Hr. Bertin mitgetheilt, worin stand, dass das Tam-tammetall, ausser Kupfer und Zinn, noch 8 Hundertel Wismuth enthalte; aber aus den Eigenschaften dieser Legirung und den oben angegebenen Analysen lässt sich ersehen, dass der Arbeiter, der das Verfahren dem Missinär mitgetheilt, denselben betrogen hat.

Ich betrachte also die Zusammensetzung des Tam-tammetalls aus 80 Thl. Kupfer und 20 Thl. Zinn als ganz festgestellt; durch diess allein sind wir aber doch nicht im Stande, die genannten Instrumente zu verfertigen. Denn diese Legirung ist so spröde wie Glas, und würde man sie, so wie der Guss sie giebt, anwenden, so könnten wir sie nicht allein nicht schmieden, sondern auch die daraus verfertigten Instrumente nicht, ohne sie zu zerbrechen, gebrauchen.

Diese Erfahrung haben wir bei einem nicht abgelöschten Tam-tam gemacht, welches zu *Châlons* für den König von Preussen fabricirt worden war, so wie bei dem im grossen

*) Dieser Auszug wurde Darcet mitgetheilt, welcher einige nicht uninteressante Bemerkungen darüber gemacht hat. Man ersieht daraus die wahre Art der Fabrication der Tam-tams und Cymbeln.

Opernhause zu *Paris*, welches nach dem Springen geglüht und mit Silberloth wieder reparirt worden war.

Diese Legirung aus 80 Thl. Kupfer und 20 Thl. Zinn ist so spröde, dass sie sich, besonders wenn sie heiss ist, zu Pulver zerreiben lässt. Sie besitzt ein grosses specifisches Gewicht, ist sehr feinkörnig und auf dem Bruche fast eben so weiss als das Glockenmetall.

Die Tam-tams und Cymbeln besitzen im Gegentheil ein geringeres specifisches Gewicht und haben einen faserigen Bruch, von derselben Farbe als die Legirung des Kanonenmetalls aus 90 Thl. Kupfer und 10 Thl. Zinn. Das Stück eines Tam-tams oder einer Cymbel bricht nicht, wenn es gestossen wird, sondern schlägt sich platt und lässt sich, ohne zu zerbrechen, bis zu einem Winkel von 130 bis 140° biegen.

Aus dieser Vergleichung geht nun leicht hervor, dass die Tam-tams und Cymbeln nicht nach Art der Angabe des chinesischen Autors verfertigt werden können, und dass man nur durch Anwendung eines gewissen Handgriffs die Legirung aus 80 Thl. Kupfer und 20 Thl. Zinn bei dieser Fabrication gebrauchen kann.

Ich machte bekannt, dass dieser Handgriff in dem Ablöschen der Legirung bestehe, und wirklich, wenn man dieselbe bis zum Rothglühen erhitzt, und in kaltes Wasser taucht, so erlangt sie sogleich alle physischen Eigenschaften der Tam-tams und Cymbeln. Uebrigens habe ich auf diese Art 60 Paar Cymbeln fabricirt und immer dadurch meine Meinung gerechtfertigt gefunden.

In der chinesischen Beschreibung ist nicht ein Wort von diesem Ablöschen gesagt, und doch ist ohne dasselbe an kein Gelingen der Fabrikation zu denken. Selbst nach dem Ablöschen lässt sich diese Legirung nicht hämmern. Der chinesische Autor hat uns also gewiss ein Mährchen erzählt, als er von der Metallplatte und vom Rändern derselben mittelst Hämmern sprach.

Was die Anmerkung Seite 202 betrifft, so hat sich darin wahrscheinlich Hr. Julien geirrt; denn die Erfahrung hat bewiesen, dass die Legirung aus 80 Thl. Kupfer und 20 Thl. Zinn heiss viel spröder ist als kalt, selbst wenn man sie vorher langsam hat erkalten lassen.

Mit einem Worte, der chinesiche Arbeiter hat den Verfasser des Aufsatzes belogen, gerade wie es auch bei uns geschieht, wenn Neugierige die Fabriken besuchen. Ich glaube, dass das wirkliche Verfahren bei der Fabrikation der Tam-tams und Cymbeln in Folgendem besteht:

Das Modell des zu fabricirenden Instruments wird aus Rothkupfer oder Messing geschmiedet; es erhält die verlangte Form durch Hämmern auf beiden Flächen, so dass durch die Eindrücke des Hammers eine fortlaufende Anzahl von sphärischen Vertiefungen und hervorspringenden Theilen, wie man sie auf den Cymbeln und besonders auf den Tam-tams bemerkt, gebildet werden. Wenn das Modell fertig ist, so wird es in Sand, Zinnasche oder Formerde abgedrückt. Man macht eine Legirung aus 80 Thl. Kupfer und 20 Thl. feinem Zinn; dieselbe wird in Barren gegossen, umgeschmolzen und in die Form gegossen. Das Stück wird aus der Form genommen, der Gusskopf abgebrochen und, nach Art des Stahls, abgelöscht. Hat sie sich beim Ablöschen in Wasser geworfen, so wird sie durch schwaches Hämmern wieder in die richtige Form gebracht. Den gehörigen Ton erhält das Instrument entweder zuerst durch mehr oder weniger plötzliches Ablöschen oder durch Hartschlagen mit dem Hammer. Zuletzt wird es glatt geschabt, wie diess bei der Verfertigung von kupfernen oder messingernen Kesseln geschieht, und somit ist das Instrument fertig.

Diess wären also mit wenig Worten die Grundzüge der Fabrikation der Tam-tams und Cymbeln. Die Details können hier in einem blossen Briefe nicht Platz finden. Ich hoffe, dass mir später meine Zeit erlauben wird, der Akademie eine Ausarbeitung über die Kunst, musikalische Schlaginstrumente zu verfertigen, vorlegen zu können. Unterdessen habe ich der *école des arts et métiers* zu *Châlons* alle nöthigen Weisungen ertheilt, um in Frankreich die Fabrication des Tam-tams und Cymbeln organisiren zu können, und ich hoffe, dass die nächste Kunst-Ausstellung so ausfallen wird, dass uns in dieser Hinsicht nichts mehr zu wünschen übrig bleibt.

3) *Ueber einige eigenthümliche Bestandtheile gewisser Soolen-Mutterlaugen.*

In ihrer Sitzung am 3ten Decbr. vor. J. erstattete Herr Persoz der *Soc. d'hist. natur.* zu Strassburg Bericht über einige Versuche mit den Mutterlaugen von *Soulz-sous-Forêts.* Um das Brom aus diesen Wässern durch ein minder kostspieliges Verfahren, als das bisher übliche, auszuscheiden, leitete er einen Strom von Chlorgas in eine mit diesen Mutterlaugen angefüllte Retorte, und erhielt so das Brom durch Verdampfung. Vom ersten Versuch an erhielt er dabei aber zugleich ein eigenthümliches braunes, an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr reiches und dem Bernstein analoges Product. In der Folge entdeckte er die Gegenwart einer andern schmelzbaren Substanz, welche sich bei 80° verflüchtigt und fähig ist in vierseitigen Prismen zu krystallisiren. Herr Persoz glaubt, dass diese Substanz es sei, der gewisse Salze die Eigenschaft verdanken, in Hinsicht auf Einsalzen Vorzüge zu besitzen vor anderen Sorten. Herr Voltz bemerkte dabei, dass die Bewohner des Landes in der That das Salz von Soulz jedem andern vorziehen.

L'Institut Nr. 43. d. 22. März 1834. S. 97.

---

4) *Conservirung thierischer Substanzen.*

Ueber diesen Gegenstand las Herr Tauflieb in der Sitzung der *Soc. d'hist. natur. zu Strassburg* am 31. Decbr. vor. J. eine Arbeit vor. Er hat vergleichende Versuche angestellt mit einer grossen Anzahl von Substanzen, die er nach dem Grad ihrer conservirenden Eigenschaft classificirt. Den ersten Platz nimmt das Zinnchlorid ein *(deuto-hydrochlorate)*, welches er im Verhältnisse von 1: 20 Thl. angesäuerten Wassers anwendet. Der Gebrauch, schwefelige Säure anzuwenden, hat ihm lediglich in dem Falle vortheilhaft geschienen, wo man die Fortschritte der Fäulniss zu hemmen bezweckt.

L'Institut Nr. 43. d. 22. März 1834. S. 97.

---

5) *Verhütung des Schimmelns der Tinte.*

Drei Tintenfässer wurden mit derselben Tinte gefüllt, in das eine nichts, in das zweite ein wenig Kampher, in das dritte ein ganz klein wenig rother Quecksilberpräcipitat zugefügt, und alle drei auf dem Kamin stehen gelassen. Nach 8 Tagen zeigte sich die Tinte im ersten Gefässe mit Schimmel bedeckt, erst nach 1 Monat fing solcher an in dem zweiten zu erscheinen und als noch mehr Kampher zugesetzt ward, erschien er erst nach 6 Wochen wieder darin; im dritten Gefässe aber erschien gar keiner, selbst nicht nach 1 Jahr. Auch wenn man in schon verschimmelte Tinte, nach Hinwegschiebung der Schimmeldecke, ganz wenig des rothen Präcipitats bringt, sieht man den Schimmel allmälig ganz und gar verschwinden. (*Journal des conn. us.* 1834. *p.* 164. 165.)

---

6) *Specifisches Gewicht mehrerer Holzgattungen,*

von

Karl Karmarsch,

ersten Director der höhern Gewerbschule zu Hannover.

Zwar sind über den obigen Gegenstand schon viele Versuche von andern angestellt worden, aber im Allgemeinen mittelst Abwägen in Wasser, wobei das specifische Gewicht stets zu gross ausfallen muss, indem hiebei das Wasser zum Theil in die Zwischenräume des Holzes dringt. Praktisches Interesse kann es nur haben, wenn man das spec. Gewicht des Holzes *inclusive* der luftvollen Zwischenräume, nicht aber das der blossen Holzfaser, wie es bei absichtlichem Tränken des Holzes mit Wasser gefunden wird, bestimmt. In diesem Bezuge sind die Versuche des Verfassers sehr verdienstlich, welcher das spec. Gewicht der vollkommen (unstreitig luft-) trocknen Holzarten so bestimmte, dass er den Kubikinhalt von genau parallelepipedisch gehobelten Stücken derselben sorgfältigst maass, dann jedes Stück wog und nach diesen Datis das spec. Gew. berechnete. Der körperliche Inhalt der Stücke betrug 10 bis 24 Wien. Kub. Zoll. Temperatur und Barometerstand bei der Bestimmung sind nicht beigefügt.

Einheimische Hölzer	Specifisches Gewicht	Gew. v. 1 Wien. Kubik-Fuss in Wien. Pfund.	Ausländische Hölzer	Specifisches Gewicht	Gew. v. 1 Wien. Kubik-Fuss in Wien. Pfund.
Ahorn	0,645	36,4	Ceder	0,575	32,4
Apfelbaum . .	0,734	41,4	Ceretti Quamara	1,032	58,2
Birke	0,738	41,6	Dowcalibalie . .	0,856	48,3
„ (schwed. Birkenflader)	0,799	45,0	Ebenholz (grünes)	1,210	68,3
Birnbaum . . .	0,732	41,3	„ (schwarzes)	1,187	66,9
Buche (Rothbuche)	0,750	42,3	Grenadillholz (braunes) .	0,973	44,9
Buchsbaum . . .	0,942	53,1	Grenadillholz (br. Eisengrenadill)	1,185	66,8
Eibenbm. (Taxus).	0,744	41,9	Grenadillh. (schw. Eisengrenadill)	1,283	72,4
Eiche	0,650	36,6	Jacaranda . . .	0,908	51,2
Erle	0,538	30,3	Königsholz . .	0,980	55,3
Esche	0,670	37,8	Lanzenholz . .	0,989	55,8
„ (andr. Muster)	0,669	37,7	Luftholz (Purpurholz)	0,917	51,7
Föhre	0,763	43,0	Mahagoni (gestreift, Cuba) . . .	0,563	31,7
Lerche	0,565	31,8	Mahag. (schlicht, Honduras) . .	0,604	34,1
Linde	0,559	31,5	Mahag. (gestreift, Honduras) . .	0,578	32,6
Nussbaum . . .	0,660	37,2	Mahag. (gestreift, Domingo) . .	0,755	42,6
Oelbaum (Wurzel)	0,676	38,1	Mahag. (Domingo, Pyramide) .	0,778	43,9
Pappel	0,387	21,8	Mahag. (geflammt, Domingo) . .	0,820	46,2
Pflaumenbaum .	0,872	49,2	Mahag. (dessgl. andres Muster) .	0,878	49,5
Rosskastanie .	0,551	31,1	Mahag. (afrikan.)	0,945	53,3
Tanne	0,481	27,1	Pockholz (*lignum sanctum*) . .	1,263	71,3
Ulme (Rüster) . .	0,568	32,0	Rosenholz . . .	1,034	58,2
Weissbuche (Hainbuche) . . .	0,728	41,1	Satinholz (Atlash.)	0,963	54,4
Weissdorn . . .	0,871	49,1	Vinhatica . . .	1,031	58,5
			Zebraholz . . .	1,073	60,5

Hienach hat unter allen untersuchten Hölzern schwarz Eisengrenadill und demnächst Pockholz das grösste; Pappel- und demnächst Rosskastanienholz das kleinste specifische Gewicht. ***(Jahrb. des polyt. Inst. in Wien.* 1834. Bd. XVIII. S. 120—123.)**

Organische Chemie in technischer Beziehung.

I.

Vergleichung des Avignoner und Elsasser Krapps,

von

Heinrich Schlumberger,
Mitglied der Société industrielle zu Mülhausen.

(Bullet. de la société industr. de Mulh. No. 32. ff. 99.)

Die Krappfärberei verdankt ihre jetzige Vervollkommnung vorzüglich einer Entdeckung von Hausmann, welche derselbe in einem Briefe an Bertholtet bekannt machte*). Er lehrte nämlich zuerst den günstigen Einfluss kennen, welchen ein Zusatz von Kreide zum Krappbade ausübt. Bis dahin hatten die Kattunfabrikanten die gekrappten Baumwollenzeuge mit besonderen Vorsichtsmaassregeln behandeln müssen. Sie mussten sie z. B. auf den Bleichplan legen, und das Bleichen des Grundes durch häufiges Begiessen mit Wasser während des Tages beschleunigen, weil die nach der alten Methode gefärbten Stoffe nicht lange auf der Wiese liegen durften und auch kein anderes Verfahren, zum Aviviren der Farben, vertrugen.

Eine Ortsveränderung brachte Hausmann zu diesem glücklichen Resultate. In Rouen hatte er sehr schön roth gefärbt, und er kam dann nach Logelbach, bei Colmar, wo er sich niederliess; hier hatte er nun die grössten Hindernisse zu überwinden, um dieselben rothen Farben wieder hervorzubringen. Er stellte zahlreiche Versuche an, um denselben Erfolg wie früher in seiner neuerrichteten Färberei zu erlangen, und

*) Annal. de Chimie T. X. p. 328.

endlich fand er, dass die Ursache des Gelingens der Krappfärberei zu Rouen bloss vom Gehalte des dortigen Wassers an kohlensaurem Kalk herrührte, während das Logelbacher Wasser beinahe ganz rein war. Als er diess aufgefunden hatte, bereitete sich Hausmann ein künstliches Kalkwasser, indem er seinem Wasser kohlensauren Kalk oder weisse Kreide zusetzte. Er erhielt in der That die befriedigendsten Resultate, und bald wurden seine Krappfarben eben so schön und solid als die, welche er früher in Rouen bereitet hatte.

Die anderen Kattunfabrikanten im Oberrhein, welche ein ziemlich reines Wasser besassen, benutzten mit Eifer die Entdeckung von Hausmann und erhielten so viel schönere und solidere Nüanzen, welche ganz gut der Operation des Avivirens widerstanden. Doch wird heutzutage dieser Zusatz von Kreide zum Krappbade, welcher ehemals den Fabrikanten so nothwendig war und so viel Nutzen gewährte, nicht so streng mehr beobachtet. In den meisten Färbereien wird die Kreide durch Kalk, Pottasche oder Soda ersetzt; oft setzt man auch gar nichts hinzu und erhält dennoch gute Resultate.

Der Elsasser Krapp wurde zur Zeit, als die Einfuhr des holländischen verboten war, allgemein gebraucht, jetzt aber wendet man ihn nur noch wenig an. Er wird seit ohngefähr 20 Jahren gemeiniglich durch Avignoner Krapp ersetzt, und dieser hat den ersteren schon so weit übertroffen, dass man sich oft scheut, Elsasser Krapp für gewisse Farben, wie z. B. für türkisch Roth, zu gebrauchen.

Färbeversuche.

Die geringe Uebereinstimmung unserer Fabrikanten über den wirklichen Unterschied zwischen dem Avignoner und Elsasser Krapp, so wie über die Zusätze von Kalk, Kreide, Soda oder Pottasche, welche allgemein in den Färbereien vorkommen, ermunterten mich, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, um ihn näher zu beleuchten.

Um bei diesen Färbeversuchen genauer zu verfahren, nahm ich zu jedem destillirtes Wasser und ein gleiches Gewicht Krapp, sowohl Avignoner als Elsasser, und baumwollene Muster von gleicher Grösse, die mit Beizen für Roth, Violett, Rosa

und Schwarz bedruckt und im Kuhmistbade gereinigt worden waren.

Die Art des Färbens war bei allen genau dieselbe. Ich nahm 12 Grammes Krapp von sehr guter Qualität, auf einen Quadratfuss Zeug, und ein Litre Wasser bei 40° C. destillirt. Das Ganze that ich in eine Glasflasche, erhitzte es im Wasserbade, so dass es in drei Viertel Stunden anfing zu kochen und liess es ¼ Stunde sieden. Von Zeit zu Zeit wurde die Probe etwas in dem Bade umgeschüttelt.

Mit jeder dieser Krappsorten wurden Färbeversuche angestellt, nämlich mit und ohne Zusatz von Kreide, Kalk, Pottasche, Soda und Aetzkali, in verschiedenen Verhältnissen für dasselbe Gewicht Krapp. Die gefärbten Muster wurden genau untersucht. Es war dabei zu bemerken, dass bei Anwendung einer zu grossen Quantität von Kalk, Soda oder Pottasche die Ausfärbung verhindert wurde, und dass eine zu starke Dosis Kreide hellere Nüancen hervorbringt. Auch war nur ein geringer Unterschied zwischen Avignoner und Elsasser Krapp zu sehen, wenn Kreide oder Alkali, oder keines von beiden zugesetzt worden, vorausgesetzt dass diese Zusätze in gehörigem Verhältniss geschehen waren, nämlich die Kreide zu $\frac{1}{12}$ des Krapps, den Kalk zu $\frac{1}{175}$, die Soda oder die Pottasche zu $\frac{1}{80}$ und das Aetzkali zu $\frac{1}{80}$.

Beim Durchnehmen der Muster durch ein kochendes Seifenbad war wieder kein Unterschied zu bemerken zwischen den Zeugen, welche durch Avignoner Krapp mit oder ohne Zusatz der genannten Salze und denen, welche durch Elsasser Krapp, mit Zusatz von Kreide oder Kalk, gefärbt worden waren. Doch waren letztere unter Anwendung von reinem Wasser, mit oder ohne Zusatz von Soda oder Pottasche, immer etwas heller und schmuziger ausgefallen. Als ich die so behandelten Muster an einigen schönen Tagen auf der Wiese ausgebreitet hatte, fand ich, dass die durch Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide oder Kalk gefärbten Zeuge jeden Tag matter und heller wurden, und dass nach vier Tagen, als ich sie nochmals durch Seifenwasser gezogen hatte, von der rothen Farbe nur noch ein schwaches Orangeroth, und von der Violetten nur ein schmuziges Grau zu sehen war; das Lila war beinahe ganz verschwunden. Die Farben dagegen, welche mit Elsasser Krapp,

mit Zusatz von Kreide oder Kalk, oder mit Avignoner, mit oder ohne Zusatz erzeugt worden waren, wurden immer lebhafter, wenn die Zeuge auf der Wiese ausgebreitet und durch Seifenwasser genommen wurden.

Die schwarze Farbe allein, wenn sie durch Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide hervorgebracht worden war, widerstand gewöhnlich mehr der Operation des Avivirens, als die, welche man durch Avignoner Krapp, oder durch Elsasser Krapp mit Zusatz von Kreide, erhalten hatte.

Einen andern Theil der gefärbten Muster zog ich durch ein 80° heisses Seifenbad; hieraus kamen sie in ein saures Bad, das kaum auf Lackmus reagirte und auch 80° heiss war; endlich wurden sie nochmals durch das Seifenbad gezogen. Das saure Bad wirkt innerhalb einer halben Stunde eben so stark als das viertägige Aussetzen der Probezeuge auf der Wiese; nämlich die durch Elsasser Krapp, ohne Zusatz von Kalk oder Kreide, erhaltenen Farben, waren beinahe zerstört und hinterliessen nur noch einen schwach röthlichen oder gräulichen und matten Schein, wo hingegen die mit demselben Krapp, und mit Zusatz von Kreide, oder mit Avignoner Krapp, mit oder ohne Zusatz von Carbonat oder Alkali, erzeugten Farben schön roth und violet waren. Aber auch hierbei gab der Elsasser Krapp ein schöneres Schwarz als der Avignoner oder der Elsasser mit Zusatz von Kreide.

Diesen schlechten Erfolg schrieb ich zuerst dem Elsasser Krapp zu, und ich versuchte es desshalb mit anderm, und erhielt dieselben Resultate, nur dass dabei die Intensität der matten Nüancen, von ziegelrothen bis zum schwach orangefarbigen, verschieden war.

Seither habe ich nun Gelegenheit gehabt, mehrere Krappmuster zu probiren, und ich habe bemerkt, dass der Avignoner Krapp, mit destillirtem Wasser, stets eine schöne solide rothe Farbe giebt, während der Elsasser diess nicht thut, und desshalb immer durch Zusatz von Kreide verbessert werden muss, um dem ersten gleich zu kommen.

Nach der verschiedenen Quantität der genannten Salze, welche ich bei den Färbe-Versuchen anwandte, erhielt ich auch ziemlich verschiedene Resultate. Da man aber diese Zusätze beim Avignoner Krapp nicht nöthig hat, um solide Farben

zu erhalten, so werde ich bloss die Resultate, welche der Elsasser Krapp mir gab, beschreiben.

Ich nahm $^1/_{50}$ des Gewichts des Krapps, Kreide, und erhielt nach dem Aviviren, eben so dunkle aber weniger schöne Nüancen als bei Anwendung eines Fünftels, und die Nüancen wurden immer schöner, ein je stärkeres, zwischen den beiden genannten Extremen liegendes, Verhältniss man anwendet. Die Verschiedenheit in der Intensität der durch Elsasser Krapp gefärbten Nüancen, ist nur sehr gering, wenn man diese verschiedenen Verhältnisse von Kreide anwendet; hingegen verliert man beträchtlich an Farbestoff, wenn man dem Avignoner Krapp bis auf $^1/_{10}$ Kreide zusetzt.

Das Kalkbicarbonat äusserte dieselbe Wirkung als das neutrale Carbonat. Dieses Salz wird durch die Hitze des Färbebades zersetzt und kann also der Farbe des Elsasser Krapps nur im Verhältniss des sich bildenden neutralen Carbonats Dauerhaftigkeit verleihen. Durch den Gehalt an Kalkbicarbonat sind die kalkigen Wasser in Stand gesetzt, die Farben des Elsasser Krapps dauerhaft zu machen.

Bei der Anwendung von reinem Kalk in der Färberei mit Elsasser Krapp hat man viele Schwierigkeiten zu überwinden, denn die Zahl der gehörigen Verhältnisse ist sehr beschränkt und verändert sich je nach der Qualität des Krapps. Ein Siebzigstel Zusatz reicht hin, um die Befestigung der Farbe auf dem aufgedruckten Beizmittel zu verhindern, da dann die mit dem Zeuge verbundene Thonerde durch den Kalk aufgelöst wird; ein Hundertvierzigstel verursacht einen Verlust an Farbestoff, obgleich die Farben dauerhaft werden; ein Zweihundertachzigstel giebt nach dem Aviviren nur eine ziegelrothe Nüance, und nur durch Zusatz eines Hundertundfünfundsiebzigstels von Kalk erhält man schöne, dauerhafte Farben mit dem Elsasser Krapp.

Das krystallisirte basisch kohlensaure Natron und die (im Lande vorkommende) Pottasche verhindern das Ausfärben gänzlich, wenn sie bis zu einem Fünftel des Gewichts vom Krapp angewendet werden. Durch Anwendung eines Zwölftels dieser Salze erleidet man mit dem Avignoner Krapp einen Verlust an Farbestoff, welcher beim Krapp fast nicht zu bemerken ist, und mit welchem man Nüancen erhält, welche dem Aviviren besser widerstehen als ohne diesen Zusatz. Diese

Nüancen sind aber lange nicht so lebhaft als die, welche man bei Zusatz von Kreide erhält. Die Nüancen widerstehen endlich noch weniger dem Aviviren, wenn man ein Achtzigstel der genannten Alkalien zusetzt, statt das vorher angegebene Verhältniss anzuwenden.

Aetzkali in Alkohol gelöst, verhindert das Ausfärben der gebeizten Stoffe und löst die mit dem Zeuge verbundene Thonerde auf, wenn man ein Zwanzigstel davon zusetzt. Der Zusatz eines Dreissigstels bewirkt Verlust an Farbestoff; sehr gesättigte, aber nicht dauerhafte Nüancen erhält man durch Zusatz eines Siebzigstels. Diese Farben widerstehen noch weniger dem Aviviren, wenn man nur ein Hundertsiebzigstel zusetzt.

Mengt man Elsasser Krapp mit $\frac{1}{30}$ oder $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{7}$ seines Gewichts Sumach von Malaga, so erhält man nach dem Aviviren etwas dunklere und grauere Farben als ohne diesen Zusatz. Die durch diese Mischung erzeugte schwarze Farbe widersteht eben so wenig dem Aviviren, als wenn sie aus blossem Krapp bereitet wird.

Dieselben Wirkungen bringt der Elsasser Krapp auch beim Färben von geölten Zeugen für türkisch Roth hervor. Färbt man die Zeuge wenn sie geölt und gebeizt sind, mit Elsasser Krapp, so erhält man nach dem gehörigen Aviviren, welches bei dieser Art Färberei angewendet werden muss, matte bräunliche Nüancen, welche durch Auslegen auf die Wiese immer matter werden, und nach Verlauf von 4 Tagen nur noch ziegelroth sind, während man durch Zusatz von Kreide, mit Elsasser oder Avignoner Krapp, ein schönes Scharlachroth erhält. Man erhält ähnliche Resultate wenn man, vor dem Beizen, die geölten Zeuge durch ein Sumachbad zieht, und sie sodann in einem Kreidebade oder Kuhmistbade auswäscht.

Die mit destillirtem Wasser gewaschenen Krappsorten, und zwar bei verschiedener Temperatur, wie bei 0°, 12°, 30° und 50° C., wobei sie wohl $\frac{2}{5}$ ihres Gewichts lösliche Substanzen verlieren, behalten in Bezug auf Dauer der Farben ihre vorigen Eigenschaften.

Der so gewaschene Avignoner Krapp giebt sehr dauerhafte Farben, der Elsasser erfordert aber hiezu einen Kreidezusatz. Hat man letzteren durch Behandeln von Wasser von 20° C.

von allen auflöslichen Substanzen getrennt, so erfordert er weniger Kreide, als wenn er nicht gewaschen worden ist; überschreitet man dieses Verhältniss von Kreide, so erleidet man dadurch einen solchen Farbestoffverlust, dass, wenn man $^1/_{15}$ Kreide genommen hat, man mehr als die doppelte Quantität gewaschenen Krapps anwenden muss. Aehnliche Verluste werden durch Zusatz von sehr wenig Kreide zum gewaschenen Avignoner Krapp verursacht. Wird der Elsasser Krapp in Wasser von 20° gewaschen und dann getrocknet, so giebt er beim Färben mit destillirtem Wasser mehr Farbestoff als der Avignoner Krapp, welcher auf dieselbe Weise gewaschen worden ist, wenn gleich beide vor dem Waschen denselben Gehalt an Farbestoff gehabt hatten.

Durch Zusatz von Kalkbicarbonat beim Färben mit gewaschenem Krapp erhielt ich die nämlichen Resultate wie beim neutralen Carbonat. Dieses saure Salz wird durch die Hitze des Färbebads zersetzt, und wirkt dann nur im Verhältniss des neutralen Carbonats, das er repräsentirt.

Das Wasser, womit des Avignoner Krapp, bei einer Temperatur von 0°, 12°, 30°, 50° C., so wie bei der Siedhitze, gewaschen worden war, wurde durch Druckpapier filtrirt, und gab eben so schöne als dauerhafte Farben als der Krapp selbst, was das Waschwasser vom Elsasser Krapp nicht thut.

Der italienische Krapp, welcher in der Umgegend von Neapel gebaut wird, und dessen Wurzeln bis 18 Millimeter dick sind, ist sehr reich an Farbestoff. Er giebt dauerhaftere Farben als der Elsasser, hingegen nicht so dauerhafte als der Avignoner. Der geringste Zusatz von Kreide genügte, um die schönste Farbe mit demselben zu erzeugen.

Der Krapp aus Holland und Smyrna erfordert ungefähr eben so viel Kreide als der Elsasser Krapp, wenn man dauerhafte Farben mit demselben darstellen will.

Analyse der Krappasche.

Herr Persoz, dem ich die genannten Resultate mitgetheilt habe, meinte, dass wohl der kohlensaure Kalk wesentlich erforderlich sein möge, um den Farbestoff des Krapps mehr zu befestigen, und dass der Avignoner Krapp solchen schon im

natürlichen Zustande enthalte, während das beim Elsasser Krapp nicht der Fall sei.

Es haben zwar schon Mehrere Krapp eingeäschert und analysirt, aber nie die Sorte angegeben, mit welcher sie ihren Versuch vorgenommen hatten.

In den *Leçons de Chimie, appliquées à la teinture,* von Chevreul*), findet man einige Angaben darüber. 100 Thl. Krapp gaben 9,5 bis 13,5 Thl. Asche, deren Zusammensetzung aber nicht angegeben ist.

Kuhlmann**) erhielt aus 20 Grammen Krapp, dessen Ursprung er aber nicht angegeben hat, 1,49 Gr. Asche, und zwar folgender Maassen zusammengesetzt:

Basisch kohlensaures Kali	0,118
Schwefelsaures Kali	0,032
Phosphorsaures Kali	0,037
Salzsaures Kali	0,703
Kohlensaure Kalkerde	0,467
Phosphorsaure Kalkerde	0,082
Kieselerde	0,020
Verlust	0,031
	1,490

Nach der Untersuchung von John gaben 100 Thl. Krapp:

Weinstein und weinsteinsaure Kalkerde	8,0
Schwefelsaures und salzsaures Kali	2,0
Phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Kali	7,5
Kieselerde	1,5
Eisenoxyd	0,5
	19,5

Buchholz fand in 100 Thl. Krapp 1,8 Thl. pflanzensaures Kalksalz.

Alle diese Analysen beweisen, dass Kalksalz im Krapp vorhanden ist; da ich aber die Sorte des angewandten Krapps nicht kannte, so war es nicht möglich, einen Schluss daraus zu ziehen.

Ich untersuchte nun sowohl den Avignoner als den Elsasser Krapp auf ihren Kalkgehalt und äscherte hiezu 500 Gr. eines jeden ein, nachdem ich sie vorher bei 100° C. getrocknet hatte.

Ich erhielt:

für den Avignoner Krapp 56,79 Asche
und für den Elsasser - 45,46 -

*) XXXe Leçon, p. 138.
**) Annal. de Chimie et de Phys. T. XXIV.

Diese Aschen wurden nun mit warmem Wasser ausgezogen, um die auflöslichen Salze davon zu trennen. Diese bestanden hauptsächlich aus kohlensaurem Kali, denn durch Versuche mit dem Alkalimeter von Descroizilles, nachdem sie getrocknet worden waren, zeigten sie 66°. Ferner enthielten sie Chlorkalium, und zwar der Avignoner Krapp mehr als der Elsasser; endlich auch etwas weniges schwefelsaures Salz.

Die ungelösten Theile der Aschen wurden mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wodurch sich eine bedeutende Menge von Kohlensäure aus dem Rückstande des Avignoner Krapps entwickelte, beim Elsasser Krapp hingegen fand gar kein Aufbrausen statt. Die Masse wurde zur Trockenheit abgedampft, um die Kieselerde unlöslich zu machen, mit schwach angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, filtrirt und gewaschen, dann zur durchgelaufenen Flüssigkeit ein Ueberschuss von Ammoniak gesetzt, wodurch phosphorsaurer Kalk, Thonerde und Spuren von Talkerde gefällt wurden.

Der Avignoner Krapp enthielt verhältnissmässig viel phosphorsauren Kalk und sehr wenig Thonerde und umgekehrt enthielt der Elsasser Krapp viel Thonerde und wenig phosphorsauren Kalk.

Die ammonikalische Flüssigkeit wurde abfiltrit, und mit kohlensaurem Kali gefällt, wodurch ich kohlensauren Kalk erhielt. Dieser wurde gut ausgewaschen, mit Schwefelsäure behandelt und calcinirt. Der so erhaltene schwefelsaure Kalk gab nach der Berechnung:

für den Avignoner Krapp 26,58 kohlensauren Kalk
- - Elsasser - 6,32 - -

Also war im Avignoner Krapp mehr als viermal mehr kohlensaurer Kalk enthalten als im Elsasser Krapp.

Diese Versuche waren mit gemahlenem Krapp vorgenommen werden, so wie derselbe in den Färbereien gebraucht wird. Man konnte desshalb voraussetzen, dass diese grosse Quantität von kohlensaurer Kalkerde wohl durch das Mahlen darunter gekommen wäre. Der Versuch wurde also mit ganzen Wurzeln dieser beiden Krappsorten wiederholt; sie wurden zuerst mit destillirtem Wasser gewaschen und in der Siedehitze getrocknet. 300 Grammen einer jeden Sorte wurden zu Asche verbrannt. Wie bei der ersten Analyse, entwickelte sich sehr

viel Kohlensäure aus der Asche des gewaschenen Avignoner Krapps und bei der Asche des ebenfalls gewaschenen Elsasser Krapps fand gar kein Aufbrausen statt, als die Säure aufgegossen wurde.

Die 300 Grammen Avignoner Krapp gaben 26,30 Gr. Asche, und zwar war diese zusammengesetzt aus:

In Wasser löslichen Salzen, bestehend hauptsächlich in kohlensaurem Kali, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali	12,20
Kieselerde	0,45
Phosphorsaurem Kalk und sehr wenig Thonerde	2,40
Kohlensaurem Kalk	10,70
Verlust	0,55
	26,30

Die 300 Gr. Elsasser Krapp gaben 21,60 Gr. Asche, und zwar enthielt diese:

In Wasser lösliche Salze, bestehend aus kohlensaurem Kali, Chlorkalium und etwas schwefelsaurem Kali	12,70
Kieselerde	1,95
Thonerde und etwas phosphorsauren Kalk	4,00
Kohlensauren Kalk	2,63
Verlust	0.32
	21,60

Zu Folge dieser beiden Analysen finden wir wieder viermal mehr kohlensauren Kalk im Avignoner Krapp als im Elsasser. Da sich bloss beim Avignoner Krapp Kohlensäure entwickelt hat, so scheint diess zu beweisen, dass die geringe Quantität Kalk, welche im Elsasser enthalten ist, mit der Kieselerde und der Thonerde, welche sich in ziemlicher Menge darin befindet, verbunden ist; daraus ginge also hervor, dass der Elsasser Krapp keinen kohlensauren Kalk enthielte, oder nur eine sehr geringe Quantität desselben.

Da aber durch diese Analysen noch nicht bewiesen wurde, ob der Kalk im Avignoner Krapp als Carbonat enthalten sei, oder ob er erst durch die Zersetzung einer organischen Säure in der Asche als Carbonat erscheine, wurden wieder folgende Versuche angestellt. Die beiden Krappsorten wurden mit kochendem destillirten Wasser gewaschen, um alle auflöslichen Substanzen daraus zu ziehen; die Rückstände wurden in einem baumwollenen Tuche ausgepresst. Ein Theil dieses gewaschenen Krapps wurde mit verdünnter warmer Schwefelsäure ma-

cerirt, wodurch beim Avignoner Krapp ein Aufbrausen entstand, hingegen beim Elsasser nicht. Also war dadurch schon im Avignoner Krapp die Gegenwart eines in siedendem Wasser unlöslichen kohlensauren Salzes bewiesen, welches im Elsasser Krapp nicht vorhanden war. Ein anderer Theil des in kochendem Wasser gewaschenen Krapps wurde einige Stunden lang mit verdünnter, kochender Essigsäure macerirt. Die Masse wurde dann abfiltrirt, gewaschen und das Waschwasser etwas abgedampft. Dann wurde letzteres mit Ammoniak behandelt, wodurch ein Niederschlag entstand; dem Durchgelaufenen setzte ich kohlensaures Kali zu, wodurch kohlensaurer Kalk herausfiel. Letzterer wurde gesammelt, gewaschen, mit Schwefelsäure behandelt, calcinirt, gewogen und aus ihm die Menge kohlensauren Kalks berechnet:

Der Avignoner Krapp gab 0,70 Gr. kohlensauren Kalk
- Elsasser - - 0,18 - - -
eine andere Sorte Elsasser Krapp 0,15 - - -

Es ist also wahrscheinlich, dass sich der kohlensaure Kalk schon von Natur in dem Avignoner Krapp befindet; dass er dem Elsasser Krapp fehlt, oder wenigstens nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist, und dass endlich der Avignoner Krapp diesem Gehalte von kohlensaurem Kalk seine natürliche Dauerhaftigkeit zu verdanken hat.

Bei der Untersuchung der Krapp-Wurzel fand Kuhlmann*) eine freie Säure von organischer Natur, welche sich durch ihre Eigenschaften der Apfelsäure zu nähern scheint. Alle Versuche, die er citirt, wurden mit Elsasser Krapp gemacht; doch sagt er, dass bei andern Krappsorten er ungefähr dieselben Resultate erhalten habe.

Der gefundene Gehalt an kohlensaurem Kalk im Avignoner Krapp machte es jedoch zweifelhaft, dass sich zu gleicher Zeit eine freie Säure darin finden könne, und bei Prüfung der Angabe Kuhlmanns fand ich in der That, dass nur der Elsasser Krapp, nicht aber der Avignoner diese Säure enthält. Die mit Avignoner Krapp und destillirtem Wasser ohne andern Zusatz bereiteten Farbebrühen gaben einen violetten Schaum, hingegen die mit Elsasser Krapp bereiteten einen gelben, welcher durch

*) Annal. de Chimie et de Phys. T. XXIV. p. 225.

kohlensaure Alkalien oder Kreide sogleich in Violett verwandelt wird, und dann dem erstern ganz gleichkömmt. In der That sehen wir nun, dass der Farbestoff des Krapps, besonders ehe er mit den Beizmitteln sich verbindet, durch die Säuren gelblich und durch die Alkalien bläulich violett wird. Ferner wird sogar Lackmus durch Elsasser Krapp, welcher mit siedendem Wasser behandelt worden ist, stark geröthet, hingegen von Avignoner Krapp nur sehr unbedeutend. Die Kreide übt keinen Einfluss auf eine filtrirte und siedend heisse Abkochung des letztern aus, während sie mit einer ähnlichen Abkochung des Elsasser Krapps ein ziemlich starkes Aufbrausen bewirkt. Sehr sonderbar ist es aber, dass, selbst nach Zusatz eines Ueberschusses von Kreide, beide Decocte noch immer sehr schwach Lackmuspapier röthen, in dem Grade als es der Avignoner Krapp vorher schon thut.

Der Avignoner Krapp enthält höchstens eine ganz geringe Quantität Kohlensäure, denn das Aufkochen des Wassers mit diesem Krapp bewirkt einen starken Schaum, was beim Elsasser Krapp nicht stattfindet. Diese Kohlensäure rührt entweder daher, dass im Krapp enthaltene, zuckerhaltige und schleimige Substanzen anfangen zu gähren, oder dass der kohlensaure Kalk als Bicarbonat darin vorkömmt.

Die kleine Quantität Kalk, welche nach unserer Analyse im Elsasser Krapp enthalten ist, scheint an Säuren gebunden zu sein und Salze damit zu bilden, welchen das Vermögen fehlt, die Farbe dauerhaft zu befestigen. Daraus lässt sich nun erklären, warum ein Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron, und besonders von kaustischen Alkalien, mit diesem Krapp etwas dauerhaftere Farben bildet, vorausgesetzt dass diese Alkalien in grösserer Quantität genommen werden als zur Neutralisation der im Krapp enthaltenen freien Säure nothwendig ist. In diesem Falle werden diese Kalksalze durch die Alkalien zerlegt und in Aetzkalk oder kohlensauren Kalk verwandelt, welcher aber dann in zu geringer Quantität vorhanden ist, um die aus diesem Krapp dargestellten Farben vollkommen dauerhaft zu machen.

Da es von sehr grossem Interesse sein würde, wenn wir eine vollständige Analyse von dem in den verschiedenen Krappsorten enthaltenen Salzen besässen, so hat sich Herr Persoz

vorgenommen, diese Untersuchung vorzunehmen und die erhaltenen Resultate späterhin der Société industrielle mitzutheilen.

Man wird finden, dass die verschiedenen Krappsorten desselben Landes sehr verschieden in ihrem Gehalte an Kalksalzen sind, je nach dem Boden, auf welchem sie gebaut wurden. Die Krappwurzeln von Avignon, aus dem sogenannten Paludboden und aus einigen andern, sind im Allgemeinen die kalkreichsten und liefern immer sehr dauerhafte Farben. Es ist uns schon oft vorgekommen, dass wir Avignoner Krapp aus andern Bezirken hatten, deren Farbennüancen zwar weniger lebhaft waren, die sich aber durch einen schwachen Zusatz von Kreide verbessern liessen; eben so hatten wir einigemal Elsasser Krapp, welcher nach dem Aviviren viel dunklere Nüancen gab, die aber immer ein mattes und verschossenes Ansehen hatten, was nur von einem grössern oder geringern Gehalte von kohlensaurem Kalk in den Krappwurzeln herrühren konnte.

Die Krappfabrikanten bestreben sich hauptsächlich beim Mahlen des Krapps, die verschiedenen Theile des Krapps, nämlich die holzige Substanz, die fleischigten Theile und die Oberhaut von einander zu trennen. Von der grössern oder geringern Reinheit eines dieser Bestandtheile oder von dem Verhältniss der Mischung der holzigen Substanz mit der fleischigten wird die Qualität der Krappsorten, welche die Fabrikanten in den Handel bringen, bedingt. Abgesehen von dem verschiedenen Reichthume an Farbestoff dieser Sorten, welche von derselben Wurzel sind, können sie noch in der Dauerhaftigkeit der Farben differiren, da es leicht möglich ist, dass der kohlensaure Kalk ungleich in der Wurzel vertheilt ist, und dass der eine der Bestandtheile, wie z. B. die holzige Substanz mehr Kalksalze als die fleischige enthält. Auch fand ich in einem Versuche mit Elsasser Krapp, bei welchem ich sorgfältig den holzigen Theil vom fleischigen getrennt hatte, dass ersterer dauerhaftere Farben lieferte als letzterer; dieser Versuch sollte jedenfalls mit Avignoner wiederholt werden, da derselbe reicher an Kalksalzen ist. Uebrigens würde es doch sehr interessant sein, zugleich die Zusammensetzung des holzigen so wie des fleischigen Theils, jeden für sich kennen zu lernen.

Versuche über den Anbau des Krapps.

Der wichtige Unterschied, welcher zwischen dem Elsasser und dem Avignoner Krapp statt findet, kann nur von der Verschiedenheit des Bodens herrühren, in welchem diese Wurzeln kultivirt werden. In der That wissen wir, dass der hiezu gebrauchte Boden, im Niederrhein, sehr kieselig ist und, im Allgemeinen, der von Avignon kalkig.

Ich bestimmte nun den Gehalt an kohlensaurem Kalk einiger Bodenarten, worauf Avignoner Krapp gepflanzt wird, weil wir gesehen haben, dass einige Sorten desselben beim Färben weniger lebhafte Farbennüancen gaben, während andere, wie der von Palud immer sehr schöne Farben lieferte.

Dieser Boden des Paluddistriktes ist von hellgrauer Farbe und muschelhaltig. 100 Thl. dieser Erde wurden bei 100° C. getrocknet und gaben bei der Analyse:

kohlensauren Kalk	93
in kochender Salzsäure unlösliche Theile . . .	6
ferner etwas Eisonoxyd.	

Der Boden von demselben Distrikte, an einem andern Ort genommen, gab:

kohlensaurem Kalk	90
in kochender Salzsäure unlösliche Theile . . .	5
ferner etwas Eisenoxyd.	

Der Boden eines andern Distriktes, von welchem man sehr guten hellröthlichen Krapp *(garance rosée)* gesammelt hatte, war von gelblich grauer Farbe, etwas dunkler als der des Paluddistriktes. Er enthielt in 100 Theilen:

kohlensauren Kalk	38
in kochender Salzsäure unlösliche Theile . . .	50
ferner etwas Eisenoxyd.	

Die Erde eines vierten Bodens, welche die schlechteste Krappwurzel geliefert haben soll, war von röthlichbrauner Farbe, und mit mehr als der Hälfte ihres Gewichts mit Kalk und Kieselstücken gemengt. Sie wurde von diesen gereinigt und brauste dann nur noch schwach mit Säuren auf. Sie gab auf 100 Theile:

kohlensauren Kalk	7
in kochender Salzsäure unlösliche Theile . . .	90
ferner etwas Eisenoxyd.	

Durch diese Analysen lässt sich nun darthun, dass der

Unterschied zwischen den verschiedenen Qualitäten des Avignoner Krapps, welche beim Färben mit destillirtem Wasser mehr oder weniger lebhafte Farben geben, vom grössern oder geringern Kalkgehalte des Bodens, auf dem die Krappwurzeln erbaut wurden, herrühren, und es ist demnach klar, dass die letztgenannte Erde nur einen Krapp von geringer Dauerhaftigkeit geben kann. Im botanischen Garten der Société industrielle befinden sich mehrere Krappsorten, welche aus Setzlingen von Elsasser und Avignoner Krapp, so wie aus dem Samen von Smyrnaer Krapp gezogen wurden. Diese Wurzeln wurden gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen, um sie von anhängender Erde zu befreien; dann bei einer Temperatur von 40° bis 45° C. getrocknet, und gepulvert. Bei der Anstellung von Färbeversuchen mit diesen verschiedenen Krappsorten fand ich, dass alle auf gleiche Weise mit reinem Wasser nur Farben ohne Dauerhaftigkeit gaben, während sie mit Kreide, nach dem Aviviren, die schönsten und dauerhaftesten Farben lieferten. Man hatte alle diese Krappsorten auf einem Boden gepflanzt, der nur ungefähr 5 Procent kohlensauren Kalk enthielt.

Diese Versuche beweisen, dass, wenn man die Avignoner Krappwurzeln in einen wenig kalkhaltigen Boden versetzt, sie einen Krapp geben, welcher von derselben Natur ist wie der Elsasser Krapp; sie setzen ausser Zweifel, dass nur der Boden an der Verschiedenheit des Elsasser und Avignoner Krapps Schuld ist.

Es steht demnach ganz in der Willkühr der Krappcultivateurs des Elsasses, einen dem Avignoner Krapp gleichen Krapp zu erzeugen; sie brauchen nur ihren Boden mit mergeligem Kalkstein zu düngen, vorausgesetzt dass das Klima keinen Einfluss auf die Assimilation des kohlensauren Kalks im Krapp, im Vegetationsprocesse ausübt*). — Da bis jetzt die elsasser Krappfabricanten ihre verschiedenen Qualitäten nur durch die Art des Trocknens und des Mahlens erhalten hat-

*) Es sollen desshalb Versuche im botanischen Garten der Société industrielle zu Mühlhausen angestellt werden. Es sollen daselbst Krappwurzeln in einen sehr kalkhaltigen Boden gepflanzt werden, und andererseits sollen zugleich in Avignon, mit einem wenig oder gar nicht kalkhaltigen Boden, welcher zu diesem Zwecke zubereitet wird, solche Versuche angestellt werden.

ten, so ist es nicht zu verwundern, dass ihre zahlreichen Versuche bis jetzt ohne Erfolg geblieben sind, weil sie dabei eine ganz falsche Richtung eingeschlagen hatten.

Die vom Klima begünstigten Krappcultivateurs im Süden könnten vorzüglich von der Mergelung kieselhaltiger Bodenarten, die ihnen bis jetzt nur schlechte Krappsorten liefern, gute Resultate erwarten.

Es wird allgemein angenommen dass, wenn die Krappwurzeln dauerhafte Farben geben sollen, sie einige Jahre im Boden zubringen müssen. Um diese Meinung zu prüfen, hatte Hr. Koechlin-Schouch schon seit mehrern Jahren im botanischen Garten der Gesellschaft (der auf seinem Grundstücke angelegt ist) mehrere Krappsorten angebaut. Die alten Wurzeln liess man immer im Boden stecken, und pflanzte im Frühjahr neue Wurzelschösslinge nach.

Im November des Jahres 1833 wurden die verschiedenjährigen Krappsorten, sowohl Elsasser als Avignoner, gesammelt, um Färbeversuche damit anzustellen, nachdem man sie vorher bei einer Temperatur von 40° bis 45° C. getrocknet hatte. Es zeigte sich, dass die einjährigen Wurzeln, aus Schösslingen im März gepflanzt, und im November geärndtet, beinahe eben so reich an Farbestoff waren als die 2, 3 und selbst 5jährigen Wurzeln. Nur ein geringer Unterschied, zu Gunsten der 3jährigen Wurzeln, fand dabei Statt. Im Allgemeinen gaben die Wurzeln des Elsasser Krapps etwas dunklere Nüancen als die des Avignoner.

Wie ich also schon früher bemerkt habe, erfordern die Krappwurzeln, welche man zu Mühlhausen bauet, einen Zusatz von Kreide, damit sie dauerhafte Farben liefern können. Dadurch erhält man mit einjährigen oder vielmehr achtmonatlichen Wurzeln eben so schöne und dauerhafte Farben, als mit zwei, drei oder fünfjährigen, der Krapp mag nun Elsasser oder Avignoner sein.

Beim Einärndten dieser Wurzeln wurde die Beobachtung gemacht, dass der Elsasser Krapp, welcher im März gepflanzt und im November gesammelt worden war, schon eine grosse Menge von Wurzeln von 15 Zollen Tiefe gegeben hatte*).

*) Die Wurzeln der zwei- und dreijährigen Gewächse gehen drei bis viertehalb Fuss tief.

Der Avignoner Krapp hingegen, zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise gepflanzt, hatte nur wenige, kaum sechs Zoll lange Wurzeln; er hatte aber viele junge Schösslinge, welche beim Elsasser Krapp nur in geringer Quantität vorhanden waren.

Diese jungen Schösslinge gaben, getrocknet, eben so dunkle Nüancen als die Wurzeln selbst; sie erforderten aber mehr Kreide, um Farben von derselben Dauerhaftigkeit geben zu können.

Es lässt sich also annehmen, dass die einjährigen Krappwurzeln, welche in einem wenig kalkhaltigen Boden gebauet worden sind, und welche beim Färben einen Zusatz von Kreide erforderten, beinahe eben so reich an Farbestoff sind, und eben so dauerhafte Nüancen geben, als die mehrjährigen Wurzeln. Der Krappcultivateur wird nun beurtheilen müssen, ob es gewinnbringender ist, die Wurzeln zwei oder drei Jahre lang im Boden zu lassen.

Wir können nicht mit Gewissheit sagen, ob dasselbe beim Avignoner Krapp, oder bei Wurzeln aus kalkhaltigem Boden, Statt findet, denn darüber müsste man noch besondere Versuche anstellen. Es wäre wohl möglich, dass diese Wurzeln während des ersten Jahres weniger Kalksalze aufnähmen als während der folgenden, wo sie dann kräftiger werden; sie würden in diesem Falle, mit dem Alter, dauerhaftere Farben geben.

Bemerkungen über den Einfluss der Kreide.

Bis jetzt sind wir noch nicht im Stande zu erklären, auf welche Art der kohlensaure Kalk beim Krappfärben auf die Dauerhaftigkeit der Farben einwirkt. Hausmann*) meint, die Wirkung der Kreide bestehe darin, dass sie irgend eine im Krapp enthaltene Säure, z. B. Gallussäure oder eine andere sättige. Wir haben aber schon früher gesehn, dass nur der Elsasser Krapp eine freie Säure enthält, welche nach Kuhlmann, mit der Aepfelsäure sehr analog ist, und welche also durch Pottasche oder Soda ebenfalls gesättigt werden müsste. Wie wir aber wissen, ist keines von diesen Alkalien von nützlichem Einfluss in der Färberei mit Elsasser Krapp. Wir haben auch ferner gezeigt, dass wenn man den Krapp mit Wasser wäscht, und somit die Säure und alle auflöslichen Substan-

*) Annal. de Chimie, T. X. p. 329.

zen davon trennt, er seine vorherigen Eigenschaften behält, so dass der gewaschene Avignoner Krapp dauerhafte Farben liefert und dass der gewaschene Elsasser hiezu einen Zusatz von Kreide erfordert. Da dieser Zusatz von kohlensaurem Kalk, welcher nöthig ist, um die mit gewaschenem Elsasser Krapp erzeugten Farben dauerhaft zu machen, geringer ist, als der für ungewaschenen Krapp, so kann man daraus schliessen, dass ein Theil des kohlensauren Salzes verwendet wird, um die in diesem Krapp enthaltene freie Säure zu sättigen, indem dadurch ein Kalksalz gebildet wird, welches im Färbebade bleibt und nichts zur Befestigung der Farben beiträgt.

Nach einigen späterhin angestellten Versuchen über die Einwirkung der Kreide bei der Krappfärberei, zeigte Bartholdi*), dass schwefelsaure Magnesia, welche in der Wurzel enthalten sein sollte, durch die Kreide zersetzt werde. Er sagt, dass dieses bei der Krappfärberei nachtheilige Salz durch die Kreide unlöslich gemacht werde und dadurch seinen Einfluss auf das Färben verliere. In einem andern Aufsatze stimmt Hausmann**) mit Bartholdi's Annahme überein. Berthollet, in seinen Anfangsgründen der Färberei***), spricht sich nicht weiter über die Einwirkung der Kreide aus, stellt aber einige Zweifel gegen Bartholdi's Behauptung auf.

Wir haben schon gesehen, dass in den beiden Krappsorten nur ein sehr geringer Antheil von Magnesia enthalten ist, und dass übrigens die schwefelsaure Magnesia auch nicht einmal der Färberei nachtheilig ist, denn wenn man davon bis zu $^1/_{12}$ dem Avignoner Krapp zusetzt, so bleiben doch die Farben eben so lebhaft und intensiv als vorher.

Dingler und Kurrer, in ihrer Uebersetzung von Bancrofft's englischem Färbebuch****), verwerfen Hausmann's Annahme, geben aber die grosse Nützlichkeit der Kreide zu. Sie erklären deren Einwirkung folgendermaassen: die Kreide wirkt bloss auf das Beizmittel, neutralisirt und befestigt die nicht verbundenen Theile auf dem Zeuge, welche ohne Zusatz der Kreide, in dem Bade suspendirt bleiben, und

*) Annal. de Chimie, T. XII. p. 74.
**) Annal. de Chimie, T. XLI. p. 134. — u. T. LXXIV. p. 3.
***) T. II. p. 161. 2te Ausg.
****) T. II. p. 328.

mit einem Theil des vorhandenen Farbestoffs einen Lack bilden würden. Sie nehmen auch an, dass dieser Verlust an Farbestoff und diese Bildung von Lack sehr der Entwicklung der mit dem Zeuge verbundenen Farben, so wie deren Dauerhaftigkeit nachtheilig sei, und dass dadurch das Einschlagen der Farben in den weissen Grund befördert werde. Dieselben schreiben auch der Kreide das Auflösungs-Vermögen des Krapp-Farbestoffs zu, indem sie dessen Verbindung mit den aufgedruckten Beizen begünstige.

Ich färbte einige mit Beizen gedruckte und sehr schlecht oder gar nicht ausgewaschene Muster mit Avignoner Krapp und reinem Wasser, ohne Zusatz von Kreide oder Alkali, und ich erhielt eben so schöne und dauerhafte Farben als mit sehr sorgfältig abgeschwenkten Mustern. Es ging aber ein sehr grosser Antheil von Farbestoff verloren, so dass ich, nach dem Grade des Abschwenkens, wohl bis zum Dreifachen mehr Krapp brauchte. In diesem Falle wurde durch Zusatz eines Zwölftels Kreide, oder eines Sechzigstels Kali oder Natron nur wenig Krapp erspart.

Ich färbte ferner einige vollkommen ausgewaschene Muster so wie auf dem Zeuge, mittelst thonsaurem Kali befestigte Thonerde, welche nur reine Thonerde zurückliess. Ich erhielt mit diesen Beizen beim Ausfärben im Elsasser Krapp, ohne Zusatz von Kreide, nur Farben ohne Dauerhaftigkeit, hingegen mit Avignoner Krapp oder mit Elsasser mit Zusatz von Kreide sehr schöne Farben.

Der kohlensaure Kalk dient auch nicht als Auflösungsmittel des Farbestoffs; denn bei dem Färben ohne Kreide oder ein anderes kohlensaures Salz erhält man eben so dunkle und gesättigte Nüancen als bei Zusatz dieser Salze, ausgenommen dass im ersten Falle der Elsasser Krapp keine dauerhaften Farben liefert.

Da noch von keinem Verfasser eine genügende Erklärung von der Einwirkung der Kreide beim Färben gegeben worden ist, so wollte ich untersuchen, ob es einer Verbindung von Thonerde, Kalk und Farbestoff bedarf, um die Farben dem Aviviren widerstehen zu machen.

Zuerst fand ich, dass die Eigenschaft, mit Elsasser Krapp dauerhafte Farben zu bilden, nicht allein dem Kalke und sei-

nem Carbonate zukommt, sondern dass auch mehrere Oxyde und Metallsalze dasselbe vermögen. Der neutrale phosphorsaure Kalk besitzt diese Eigenschaft in einem etwas geringern Grade als der kohlensaure, und schadet dem Färben nicht mehr als der letztere; auch wissen wir, dass der Avignoner Krapp viel mehr phosphorsauren Kalk enthält als der Elsasser. Wendet man essigsauren Kalk an, in dem Verhältniss eines Fünfzehntels vom Gewichte des Krapps, so verhindert diess etwas das Ausfärben und trägt nur wenig zur Dauerhaftigkeit der Farben bei. Durch kohlensaure Magnesia lässt sich die Kreide ersetzen, denn sie giebt mit Elsasser Krapp eben so schöne Nüancen. Bei Anwendung dieses Salzes muss man jedoch sehr behutsam sein, denn bei Zusatz eines Fünfzehntels wird schon das Ausfärben gänzlich verhindert. Gebraucht man nur $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des Krapps, so ist das Vermögen, die Farben zu befestigen, nur sehr gering; bei Zusatz eines Dreissigstels erhält man das beste Resultat.

Zinkoxyd, bei 100° C. getrocknet, giebt eben so schöne und dauerhafte Farben als die Kreide; es geht aber dabei etwas weniges Farbestoff beim Ausfärben verloren. Die angemessenste Dosis ist der Zusatz eines Fünfzehntels vom Gewichte des Krapps.

Kohlensaures Zink wirkt wie das einfache Oxyd; die Farben widerstehen aber nicht ganz so gut dem Aviviren.

Ein Zusatz von Bleioxydhydrat, in Teigform (in trockenem Zustande ungefähr $\frac{1}{15}$ vom Gewichte des Krapps), ist dem Ausfärben etwas nachtheilig, und giebt Farben, welche dem Aviviren vollkommen widerstehen, und beinahe eben so schön sind als beim Kalkzusatz. Der Zusatz eines Siebentels dieses Oxyds verhinderte das Ausfärben beinahe vollständig, und $\frac{1}{30}$ bringt Farben ohne Dauerhaftigkeit hervor. Dasselbe Oxyd bei 100° C. getrocknet, und so im Verhältniss von $\frac{1}{15}$ dem Krapp zugesetzt, gab keine solide Farben. — Setzt man Manganoxydulhydrat, in Teigform, hinzu, so wird wieder das Ausfärben beinahe vollkommen verhindert, und zwar bei Zusatz von $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{30}$ (im trockenen Zustande). Der Zusatz von $\frac{1}{60}$ bewirkt auch einen Verlust an Farbestoff, und die durch das Färben befestigten Farben widerstehen so ziemlich dem Aviviren, und geben sehr schöne rothe und rosenrothe Nüancen. Mit $\frac{1}{300}$

dieses Oxyds erhält man wohl sehr schöne Farben, aber ohne Dauerhaftigkeit.

Reines und hydratisches Manganoxyd kann man in demselben Verhältniss wie das Oxydul anwenden, ohne dass es eben so den Farben schade; die Farben widerstehen aber etwas weniger dem Aviviren. Das natürliche Manganoxyd aus Deutschland (Pyrolusit) bewirkt keinen Verlust an Farbestoff, giebt aber keine dauerhafte Farben.

Kobaltoxydhydrat ist dem Färben nachtheilig, wenn man $^1/_{15}$ oder $^1/_{30}$ davon zusetzt. Die dadurch erzeugten Farben widerstehen nicht so gut dem Aviviren als die mit Zusatz von Zinkoxyd. Man bekommt ein schönes, aber schwaches Roth und Violet.

Durch Zusatz von $^1/_{15}$ oder $^1/_{30}$ phosphorsauren Kobalt erhält man sehr gute Farben, welche aber dem Aviviren nur wenig widerstehen. Getrocknete oder gallertartige Kieselerde, kohlensaurer Strontian, kohlensaures Blei, Zinnoxyd und Chromoxydulhydrat im Verhältniss von $^1/_{15}$ oder $^1/_{30}$ vom Gewichte des Krapps, geben sehr gute Farben ohne Verlust an Farbestoff. Diese Farben widerstehen dem Aviviren besser als die mit Elsasser Krapp und destillirtem Wasser, und sie geben dunklere, aber immer matte Nüancen, welche mit Kieselerde, Zinnoxyd und kohlensaurem Blei ins Gelbliche, mit kohlensaurem Strontian ins Bräunliche und mit Chromoxydul ins Violette spielen.

Kleesaurer, weinsteinsaurer und citronensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, phosphorsaure Magnesia, phosphorsaures Zink, trockenes Zinnoxydul (an der Luft etwas höher oxydirt), Nikkeloxydhydrat, Wismuthoxydhydrat, Bleioxyd und Eisenoxydhydrat wurden vergleichungsweise vorgenommen, und ich fand, dass sie keine dauerhaften Farben gaben und dem Ausfärben nicht nachtheilig waren. Durch Zusatz von Eisenoxyd wurde das Roth etwas violet, nach dem Aviviren aber war keine Verschiedenheit von den andern Farben zu bemerken. Ein Fünfzehntel schwefelsaurer oder salzsaurer Kalk bewirkte einen Verlust an Farbestoff und die Farben erhielten keine Dauerhaftigkeit.

Gallertartige Thonerde, in der Quantität von $^1/_{30}$ (in trocknem Zustande), verhindert grösstentheils das Eingreifen der Far-

ben; hingegen mit $\frac{1}{60}$ und besser noch mit $\frac{1}{140}$ erhielt ich zwar schöne, aber keine soliden Farben. — $\frac{1}{15}$ Kupferoxydhydrat verhindert gänzlich das Eingreifen der Farben, und $\frac{1}{30}$ verursacht einen Verlust an Farbestoff, aber die Farben widerstehen dem Aviviren nicht. — $\frac{1}{75}$ kohlensaures Kupfer in Teigform, führt einen grossen Verlust an Farbestoff herbei, aber die dadurch erhaltene schwache Nüance schien dennoch solid zu sein. — $\frac{1}{30}$ Zinnoxydulhydrat (in trockenem Zustande berechnet) und $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{60}$ ungetrocknetes Eisenoxydulhydrat verhinderten gänzlich das Eingreifen der Farben. Mit $\frac{1}{200}$ von diesem Eisenoxydul gelang die Farbe ziemlich gut, und zwar spielte das Rothe in's Violette, war aber ohne Dauerhaftigkeit.

Ueberdiess machte ich die Beobachtung, dass Roth und Violett, welche dem Aviviren nicht widerstanden, ein solideres und schöneres Schwarz lieferten, als solides Roth und Violett.

Vergleicht man den Einfluss, welchen diese verschiedenen Oxyde und Salze auf das Färben mit Elsasser Krapp ausüben, so findet man, dass fast alle, welche solide Farben geben, mit Thonerde Verbindungen eingehen, die auch grösstentheils in der Natur gefunden werden.

Diese Substanzen sind: Kalk, so wie dessen kohlensaures und phosphorsaures Salz, kohlensaure Magnesia, Bleioxyd, Zinkoxyd und dessen Carbonat, Manganoxydul und Manganoxydhydrat, Kobaltoxyd und dessen Phosphat, und endlich essigsaurer Kalk, dessen Wirkung am schwächsten ist.

In der That finden wir, dass das harzähnliche Thonerdehydrat nur ein Aluminat von Kalk ist. In seinem Handbuche der Chemie*) beschreibt Gmelin ein Kalkaluminat, welches auf nassem Wege bereitet wird. Später werden wir auch durch einen Versuch zeigen, dass die schon mit dem Zeuge verbundene Thonerde den kohlensauren Kalk zersetzt und sich mit seiner Basis verbindet. Der Wawellit ist eine phosphorsaure Thonerde; der Spinell ein Magnesia-Aluminat; der Gahnit ein Zink-Aluminat; das Bleigummi ein Blei-Aluminat. Mehrere Granatarten so wie der Manganepidot bestehn aus Kieselerde, Thonerde und Manganoxyd. Man kennt endlich ein Kobalt-Aluminat und ein Kobalt-Aluminophosphat. Diesen Versuchen zufolge kann man annehmen, dass die Thonerde, ausser der

*) T. I. p. 718.

Verbindung des Zeuges mit dem Farbestoffe des Krapps, um solide Farben hervorzubringen, noch einen vierten Körper erfordert, mit welchem sie eine unlösliche Verbindung bilden kann.

Ich versuchte sodann diese Verbindung mit Thonerde auch ausser dem Krappbade darzustellen und nahm einige, mit essigsaurer Thonerde und Eisen gefärbte Muster durch ein 60° heisses Kreidebad, statt durch ein Kuhmistbad. Ich färbte sie dann mit Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide, erhielt aber keine dauerhaften Nüancen. Ich nahm dann gedruckte, durch Kuhmistbad gezogene und ausgeschwenkte Muster durch ein Kreidebad, und verfuhr dabei auf dieselbe Weise wie bei allen Färbeversuchen: ich nahm einen Litre Wasser und einen Gramme weisse Kreide auf einen Quadratfuss Zeug, erhitzte diess allmählig im Wasserbade, so dass es erst nach sieben Viertelstunden kochte, und unterhielt das Sieden eine Viertelstunde lang. Das Muster wurde gut gereinigt, und doch erhielt ich wieder mit Elsasser Krapp keine solide Farben. Ich fand, nach dem Färben, dass das Rosenroth etwas angegriffen war. Dieser Versuch wurde wiederholt, und ich nahm dazu zwanzig Grammen kohlensauren Kalk, statt eines Grammes; ich bemerkte eine geringe Gasentwickelung, als das Kreidebad ungefähr auf 70° C. erhitzt worden war. Beim Durchnehmen durch dieses Bad wurde die mit dem Zeuge verbundene Thonerde gänzlich aufgelöst, denn nach dem Färben mit Elsasser Krapp erhielt ich keine rothe oder thonartige Nüance, während hingegen das Eisenoxyd sich sehr gut violett oder schwarz färben liess. Nach dem Aviviren gab dieses Muster kein besseres Violett als das ohne Durchnehmen durch ein Kreidebad, vor dem Färben, erzeugte Violett.

Eben so wurden Muster, welche schon mit Elsasser Krapp gefärbt waren, entweder durch ein Kreidebad mit mehr oder weniger Kreide genommen, oder nach dem Färben durch kalte oder kochende Kalkmilch, worin sie mehr oder weniger liegen mussten, gezogen. Diese, auf verschiedene Weise durchgenommenen Muster, gaben alle ohne Unterschied nach dem Aviviren zwar mehr oder weniger solide Farben als beim gewöhnlichen Färben, waren aber immer sehr matt und schmuzig, und liessen sich nicht im Mindesten mit denen vergleichen, die unter Zusatz von Kreide gefärbt worden waren.

Endlich befestigte ich auf dem Zeuge Gemenge von Thonerde und Kalk, oder Magnesia, Zinkoxyd, Chromoxyd, durch Zusammenbringen der Auflösungen dieser Oxyde mit essigsaurer Thonerde; ich erhielt aber dennoch kein solideres Roth beim Färben mit Elsasser Krapp. Ich mischte auch essigsaure Thonerde mit verschiedenen Verhältnissen von essigsaurem Eisen, liess durch längeres Stehen diese Oxyde mit dem Zeuge sich verbinden, nahm dann dasselbe durch ein Kuhmistbad, schwenkte es ab und färbte es mit Elsasser Krapp, und doch erhielt ich, nach dem Aviviren, nur gräuliche, rostfarbige Nüancen, bei welchen alle Thonfarben verschwunden waren, während dieselben Beizen beim Färben mit Avignoner Krapp oder mit Elsasser Krapp, unter Zusatz von Kreide, nach dem Aviviren, ein sehr schönes Flohroth oder Braunroth gaben.

Wie wir schon weiter oben gesehen haben, erfordert der Elsasser Krapp auch beim Türkischrothfärben auf geölte Zeuge einen Zusatz von Kreide, wo doch die Thonerde schon mit Fettsäuren, mit adstringirenden Substanzen und fast immer mit fettsauren Kalksalzen, welche zufällig durch das vielfältige Durchnehmen durch schwaches kalkhaltiges Wasser hineingekommen sind, verbunden ist.

Nach diesen Versuchen müssen wir also annehmen, dass der kohlensaure Kalk oder die Oxyde und Salze, welche ihn ersetzen können, nur während des Färbens selbst einwirken und die Farben dauerhaft machen. Wir enthalten uns übrigens eines bestimmten Ausspruchs über diesen Vorgang, bis neue darüber angestellte Versuche uns positivere Resultate geben werden.

Die nützliche Einwirkung des kohlensauren und phosphorsauren Kalks, beim Färben, erklärte uns, warum der Krapp bei Behandlung mit Säuren, welche ihm Kalksalze entziehen, seine Dauerhaftigkeit verliert, ohne sein Farbevermögen zu verringern. Setzt man zu diesem mit Säuren behandelten Krapp kohlensauren Kalk, so geschieht es fast immer, dass dadurch grösstentheils die Verbindung des Farbestoffs mit dem Beizmittel verhindert wird. Wird in diesem Fall nicht ein grosser Ueberschuss von Krapp angewendet, so erhält man nur schwache, aber wohl solide Farben. Ich habe auch schon bemerkt, dass wenn man zu dem mit kaltem Wasser gewaschenen Krapp, ei-

nen kleinen Ueberschuss von Kreide setzt, er ebenfalls einen Verlust an Farbestoff erleidet. Es lässt sich also daraus schliessen, dass der Krapp unter seinen löslichen Theilen eine Substanz enthalten muss, welche, während des Färbens, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk die Auflösung des Farbestoffs begünstigt.

Der von mehreren Fabrikanten angenommene Gebrauch, die verschiedenen Krappsorten zu meliren, hat einen doppelten Vortheil, denn ausser dass die Wurzeln in ihrem Färbevermögen verschieden sind, enthalten sie noch Kalksalze in ungleichen Proportionen, wodurch man ein mittleres Resultat erhalten muss. Ein Gemenge von gleichen Theilen Elsasser Krapp mit gutem Avignoner Krapp giebt, ohne Zusatz von Kreide, eine sehr solide Farbe, was daher rührt, dass der letztere Krapp oft mehr Kalksalze enthält als nöthig ist, um solide Farben hervorzubringen.

Diese sonderbare Eigenschaft, dass der Krapp glänzendere und solidere Farben beim Zusatz von kohlensaurem Kalk giebt, lässt uns hoffen, dass wir einst auch noch die Mittel auffinden werden, wodurch wir die Farben anderer Substanzen, welche wir bis jetzt für vergänglich gehalten haben, dauerhaft machen können. Es sind mir oft Elsasser Krappsorten vorgekommen, welche wahrscheinlich auf einem weniger kalkreichen Boden gebauet worden waren, und mit welchen man, beim Färben mit reinem Wasser, Farben erhielt, welche nicht viel dauerhafter waren als die mit Fernambuk oder Quercitron.

Schlusssätze.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor:

1) dass der kohlensaure Kalk (oder eine von den Substanzen, welche ihn ersetzen können) beim Krappfärben unentbehrlich ist, um solide violette und rothe Farben auf einem, mit Thonerde und Eisenoxyd gebeizten baumwollenen Zeuge hervorzubringen.

2) Dass, beim Färben mit Avignoner Krapp, welcher schon von Natur kohlensauren Kalk enthält, der Zusatz von diesem Salze oder von Alkalien nicht nöthig ist, um solide Farben hervorzubringen, wenn diese Krappsorten schon sehr kalkreich sind, wie z. B. die vom Palud und einige andere.

Indessen findet man auch bisweilen Avignoner Krapp von weniger kalkreichem Boden, der einen ganz geringen Kreidezusatz erforderte.

3) Dass, beim Färben mit Elsasser Krapp, welcher für sich nur eine sehr geringe Quantität von Kalksalzen enthält, man eben so schön und dunkel färben kann, als mit Avignoner Krapp; dass aber diese Farben dem Aviviren nicht widerstehen, wenn man reines Wasser anwendet, während man bei Zusatz von Kreide Farben erhält, welche auch nach dem Aviviren mit den schönsten Avignoner Krappfarben wetteifern können.

4) Dass der Elsasser Krapp mit einer concentrirten Eisenoxydbeize ein schöneres und dauerhafteres Schwarz liefert, wenn das Färbebad rothe und violette Farben giebt, die dem Aviviren nicht widerstehen.

5) Dass der Elsasser Krapp, bei Zusatz von Kreide, eben so tauglich zum türkisch Rothfärben ist, als der Avignoner Krapp.

6) Dass, beim Färben mit Elsasser Krapp das Verhältniss des Kreidezusatzes sich nach dem grössern oder geringern Kalkgehalte des Wassers richten muss, indem man bei ganz reinem Wasser davon bis zu $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Krapps zusetzt, und endlich bei sehr kalkhaltigem Wasser dieses ganz weglässt.

7) Dass Aetzkalk, neutraler phosphorsaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Bleioxydhydrat, Zinkoxyd, kohlensaures Zink, Manganoxydul, Manganoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat, essigsaurer Kalk und phosphorsaures Kobalt, die Eigenschaft, mit dem Farbestoffe des Krapps dauerhafte Farben hervorzubringen, mit dem kohlensauren Kalke gemein haben. Dieses Vermögen ist bei allen verschieden, und wird, vom ersten Körper an gerechnet, bei allen nachfolgenden immer geringer.

8) Dass das kalkhaltige Wasser vermöge eines Gehaltes an doppelt kohlensaurem Kalk die Farben des Elsasser Krapps dauerhaft macht, indem dieses Salz durch die Hitze des Krappbades in neutrales Carbonat und in Kohlensäure zersetzt wird.

9) Dass der Avignoner Krapp seine Dauerhaftigkeit verliert, wenn man ihn mit einer Säure behandelt, welche auf die darin enthaltenen Kalksalze wirkt.

10) Dass die auf einem wenig kalkreichen Boden gebauten Krappwurzeln, wenn sie ein Jahr in der Erde gestanden haben, eben so reich an Farbestoff sind, und bei Kreidezusatz eben so solide Farben geben, als solche Wurzeln, die mehrere Jahre in der Erde verweilten.

11) Dass der Unterschied des Avignoner und Elsasser Krapps nur vom grössern oder geringern Kalkgehalt des Bodens, auf welchem dieselben gebaut werden, herrührt.

II.

Ueber die Fabrikation des Runkelrübenzuckers,

von

Friedrich Kuhlmann.

(Annales de Chimie et de Physique. Nov. 1833. p. 323.)

Vorigen Winter beschäftigte ich mich mit einigen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Runkelrübe und über die Processe, welche in den Zuckersiedereien vor sich gehen, und zwar in der Absicht, um zu einem für die Wissenschaft oder Technik interessanten Resultate zu gelangen. Folgendes sind die Hauptresultate meiner Versuche.

Einige analytische Versuche lassen mich glauben, dass das Zellgewebe oder der feste Bestandtheil der Runkelrübe grösstentheils, wenn nicht ganz, aus einer Verbindung von Gallertsäure mit Kalk bestehe.

Der Rübensaft enthält eine stickstoffhaltige Substanz (Pflanzeneiweiss), welche, bei der Berührung mit Luft oder Sauerstoff, sich schwarz färbt und niederschlägt, woraus sich das schnelle Verderben des Safts vor dem Klären erklärt. Ich habe bemerkt, dass sich diese Schwarzfärbung durch Berührung mit desoxydirenden Körpern aufheben lässt. Durch die Einwirkung der Wärme gerinnt die Eiweisssubstanz unvollständig; auch wendet man immer Kalk an, um die Trennung zu begün-

stigen. In der Kälte übt der Kalk kaum eine Wirkung aus; in der Wärme aber bildet sich schnell eine Gerinnung durch die Verbindung der Eiweisssubstanz mit dem Alkali. Diese Verbindung, mit freiem Kalk gemengt, bildet beinahe grösstentheils den Schaum und den Bodensatz, welche in den Klärungskesseln entstehen. Ich sage beinahe, denn da der Saft der Runkelrüben auch etwas freie Säure enthält, so könnte sich dadurch ein unauflösliches Salz bilden, welches mit dem Niederschlage vermengt bliebe.

Ist das Klären gehörig geschehen, so ist alle stickstoffhaltige Substanz niedergeschlagen; der Saft färbt sich nicht an der Luft und kann sich lange halten. So habe ich welchen mehr als sechs Monate lang in einer mit einen Korkstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt, ohne dass er merklich gelitten hatte; der Geruch, die Farbe und der Geschmack waren dieselben wie vorher.

Da die stickstoffhaltige Substanz, welche durch Klären vom Rübensafte getrennt werden soll, in Alkohol unauflöslich ist und davon gefällt wird, so scheint es zweckmässig zu sein, wenn man sich von der vollkommenen Klärung überzeugen will, den geklärten Saft mit einer gehörigen Quantität Alkohol zu mengen, wodurch man sieht, ob noch eine Fällung Statt findet. Durch diese Angabe könnte man aber irre geführt werden, denn der Alkohol giebt auch mit dem vollkommen geklärten Saft noch einen Niederschlag, da immer eine gewisse Quantität von Zucker-Kalk, welcher sich ebenfalls in Alkohol nicht löst, vorhanden ist. Jedenfalls ist es leicht, sich zu überzeugen, ob die Klärung gut ist, denn wenn der Niederschlag noch Eiweiss enthält, so färbt er sich an der Luft braun oder grünschwarz; er färbt sich aber nicht, wenn er nur Zuckerkalk enthält. Das Eiweiss wird im Niederschlage dadurch erkannt, dass es, durch Erhitzen mit etwas Kalk in einer Glasröhre, Ammoniak entwickelt.

Man mag so vorsichtig als möglich beim Klären verfahren, so verbindet sich doch immer ein kleiner Antheil von Zucker mit dem Kalk. Diese Verbindung bildet sich in grösserer oder geringerer Quantität, je nach der Dauer der Berührung und des Kochens des Saftes mit Kalk: es ist also natürlich, dass man dieses so viel wie möglich abkürzen muss. Diese klebrige Ver-

bindung des Zuckers mit dem Kalk ist der Folge der Operation, besonders dem Sieden sehr nachtheilig. Daniel glaubte, dass in dieser Verbindung der Zucker sich zersetze und dass sich kohlensaurer Kalk auf Kosten seiner Elemente bilde; diese Meinung ist aber neuerdings von Pelouze widerlegt worden und kann nicht mehr gelten.

Da die Krystallisation des kohlensauren Kalkes nur bei Luftzutritt und Absorption von Kohlensäure Statt findet, so kann man geklärten Runkelrübensaft lange Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahren, ohne dass der Kalk nur einen Anschein von Krystallisation zeige. Setzt man hingegen vierundzwanzig Stunden lang den Saft in kleinen Portionen der Luft aus, so scheidet sich der grösste Theil des Kalkes ab.

Da bei der Fabrikation des Runkelrübenzuckers eine sehr grosse Quantität Kohle verbraucht wird, um die Trennung des Kalkes zu bewirken, so suchte ich die Arbeit durch Abscheidung des Kalkes auf eine leichtere und ökonomischere Weise zu beschleunigen. Ein ziemlich gutes Mittel hiezu gab mir Galläpfelabkochung; der sich bildende Niederschlag ist aber sehr voluminös, und löst sich durch einen Ueberschuss von Galläpfelinfusion zum Theil wieder auf. Die Flüssigkeit bleibt dann trübe und färbt sich blau.

Das oxalsaure Ammoniak würde ein vollkommnes Resultat geben; es ist aber zu theuer, um es mit Vortheil anwenden zu können, im Grossen kann man es also nicht brauchen; ich versuchte es dann mit Kohlensäure; der Erfolg war günstig, und ich glaube dass, nach den im Laboratorium angestellten Versuchen zu urtheilen, die Anwendung dieses Trennungs-Mittels, im Grossen bei den Zuckersiederei, von Nutzen sein dürfte.

Lässt man kohlensaures Gas in geklärten Runkelrübensaft strömen, so erfolgt in der Kälte keine deutliche Wirkung, in der Wärme aber setzt sich sogleich sehr viel kohlensaurer Kalk ab. Ein Strom von Kohlensäure trennt aber den Kalk doch nicht so gut wie das oxalsaure Ammoniak; ich glaube aber dass das, was noch zurückbleibt, beim Sieden nicht von Nachtheil sein wird und dass man zum Entfärben des Zuckers nicht mehr so viel thierische Kohle brauchen werde, wie jetzt. Ich bin überzeugt, dass im Grossen über diese Methode angestellte Ver-

suche glückliche Resultate geben würden. Die Kohlensäure liesse sich auf verschiedene Weise mit dem Saft in Berührung bringen.

Würde die Kohlensäure durch Zersetzung der Kreide dargestellt, so könnte man folgendermaassen verfahren: Man leite das Gas, nachdem es vorher durch kohlensaures Alkali von aller anhängenden Säure gereinigt worden wäre, in ein Gasometer von derselben Beschaffenheit wie diejenige bei der Gasbeleuchtung. Von da aus führe man es durch eine mit Hahn und am Ende mit kleinen Löchern versehene Röhre in die Flüssigkeit. Das Gas wird auf diese Weise bloss unter dem Drucke des Gasometers durch den noch heissen Saft aufsteigen. Man könnte auch, um das Gas noch mehr zu vertheilen, das Ende der durchlöcherten Röhre nach Art des Taylor'schen Rostes einrichten.

Wollte man das Gas durch Verbrennen von Holzkohle darstellen, so scheint es mir am ökonomischsten zu sein, wenn man es durch einen in fein zertheilter Gestalt herabfallenden Strom die Flüssigkeit absorbiren liesse. Liesse sich diess der Localität wegen nicht gut einrichten, oder würden sich sonst Uebelstände dabei zeigen, so könnte man sich des Apparats bedienen, welcher an einigen Orten gebraucht wird, um Luft in den Zuckersyrup einzublasen. Das aus Holzkohle bereitete Gas müsste aus dem Ofen in einen Behälter, und von da, durch ziemlich feine wollene Gewebe hindurch, damit keine Asche oder sonst ein fremdartiger Körper es verunreinige, mittelst eines Gebläses in den Kessel getrieben werden. Auf diese Art würde man nicht allein die Trennung des Kalkes bewerkstelligen, sondern das Abdampfen ginge auch schneller vor sich, besonders wenn man das Gas, vor seiner Ankunft im Kessel, noch durch erhitzte Röhren strömen liesse, überhaupt wenn man das ganze Verfahren des Lufteinblasens, wie es in einer Abhandlung von Peuvion im Jahre 1832 beschrieben ist, befolgen würde.

Diese Verfahrungsweisen scheinen mir von keiner Schwierigkeit zu sein; doch bin ich noch nicht im Stande gewesen, Versuche darüber im Grossen anzustellen, und ich habe daher die genaue Einrichtung eines hiezugehörigen Apparats noch nicht studirt.

Die verschiedenen Resultate, welche ich in dieser Note hier mittheile, sind beinahe schon ein Jahr alt. Ich hatte sie sogleich, nachdem ich sie erhalten, mehreren Personen mitgetheilt, besonders dem Hrn. Demesmay, der sich sehr mit der Fabrikation des Runkelrübenzuckers beschäftigte und dem es gelungen ist, einige Verbesserung dabei anzubringen. Es lag nicht in meiner Absicht, der Gesellschaft noch unbestimmte Gedanken mitzutheilen, bevor ich einige Versuche im Grossen darüber angestellt haben würde; da ich aber erfahren habe, dass man einige Versuche gemacht, die mit denen übereinstimmen, welche zur Ergänzung meiner Arbeit dienen sollen, so entschloss ich mich diese wenigen Zeilen niederzuschreiben, um mich vor jedem Verdachte, Thatsachen Anderer als meine eigene Erfindung bekannt gemacht zu haben, zu reinigen, Falls ich meine Versuche fortsetzen und der Gesellschaft eine neue Arbeit über diesen Gegenstand überreichen sollte. —

Uebrigens schien es mir nützlich zu sein, die Fabrikanten auf einen Gegenstand aufmerksam zu machen, welcher hinsichtlich seiner Resultate für ihre Industrie von grosser Wichtigkeit sein kann.

Sollte die Anwendung der Kohlensäure, welche so guten Erfolg verspricht, schon einmal fruchtlos versucht worden sein, so glaube ich, dass man doch weitere Versuche darüber nicht aufgeben sollte. Denn ich bin überzeugt, dass die sich dabei darbietenden Schwierigkeiten zu überwinden sind. Man hatte auch lange Zeit ohne Erfolg die Wärme zum Ausziehen des Runkelrübensafts anzuwenden versucht, bis endlich durch neue Versuche die Zweckmässigkeit dieses Verfahrens bewiesen worden ist.

III.

Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf die Färbung der organischen Producte, und über das bleichende Vermögen der schwefeligen Säure,

von

F. Kuhlmann.

(Ann. de Chimie et de Physique. Nov. 1833. p. 291.)

Wenn unter den unmittelbaren organischen Bestandtheilen vorzüglich die Farbestoffe die Aufmerksamkeit der Chemiker

auf sich gezogen haben, so kann man diess dem doppelten Interesse, das ihr Studium darbot, zuschreiben: einmal dem Wunsche, die chemische Theorie zu erhellen, welche bis jetzt in dieser Hinsicht so wenig Genüge geleistet hat; dann aber auch dem Bestreben, die Färbemethoden zu vervollkommnen, welche einen so wohlthätigen Einfluss auf die Industrie und den Handel ausüben. Das Studium der Färbestoffe verdient mit Recht eine so grosse Aufmerksamkeit; denn ein grosser Theil dieser Stoffe wird heutzutage in so bedeutender Menge consumirt, dass, in vielen Gegenden, ihre Darstellung die Hauptquelle des Ackerbaues ausmacht, während sie andererseits zur Belebung des Welthandels wesentlich beitragen.

Dennoch sehen wir mit Bedauern, dass die vielfach mit denselben angestellten Versuche, obgleich die einen oder die anderen dieser Arbeiten uns vortreffliche analytische Resultate gaben, doch nur wenig Modificationen in der Färberei dadurch herbeigeführt wurden; dass die Resultate dieser Untersuchungen so zu sagen bloss als interessante Thatsachen in den wissenschaftlichen Werken verzeichnet blieben, und dass ihr Einfluss auf die Praxis bis jetzt nur gering gewesen ist. Es würde uns schwer fallen, eine durch die Empirie eingeführte Verfahrungsweise zu nennen, die in Folge wissenschaftlicher Untersuchungen modificirt worden wäre.

In der That haben sich die ausgezeichnetsten Chemiker mit der Analyse des Indigos, der Cochenille, des Campeche- und Brasilienholzes etc. beschäftigt, und kann man wohl sagen, dass nur eine einzige Färbemethode, bei welcher diese Substanzen gebraucht werden, mit Hülfe der theoretischen Prinzipien, welche uns jene Arbeiten lieferten, verbessert worden wäre? Zwar müssen wir gestehen, dass man immer darnach strebt, die Färbemethoden zu vereinfachen; dieses kann man aber weniger dem Resultate des Studiums der reinen Farbstoffe zuschreiben, als der Folge des allgemeinen Fortschreitens der Kenntnisse in der Chemie, welche dahin führen, den Gebrauch von anerkannt unnützen, selbst oft schädlichen Producten von den Operationen, welche in der Praxis Statt finden, auszuschliessen. Diesem allgemeinen Fortschreiten der Chemie verdankt zum Beispiel die Therapie, dass sie mehr oder weniger wunderliche, selbst oft schädliche Compositionen verwerfen konnte; aber in der

Heilkunde hat man doch noch bisweilen die durch die Analyse abgeschiedenen wirksamen Bestandtheile benutzt, in der Färberei dagegen hat man bis jetzt noch keine derselben in ihrem reinen Zustande zu benutzen gewusst, entweder weil die Methoden zur Ausziehung der Farbestoffe zu complicirt oder zu kostspielig sind, oder weil diese Stoffe, nach ihrer Ausscheidung, sich nicht mehr unter denselben Umständen befinden wie in den Pflanzen oder Thieren, aus denen sie dargestellt werden.

Ein Haupthinderniss aller Vervollkommnung der Färbe-Methoden liegt darin, dass unsere Ansichten über die Theorie der Befestigung und der Entwickelung der Farben nicht bestimmt genug sind.

Ich sage ihre Entwickelung, denn Jeder, der auch nur einigermaassen die Farbestoffe studirt hat, wird bemerkt haben, dass die Entwickelung der Farben in der Färberei verschiedenen Umständen, durch welche ihre Nüancen mehr oder weniger modificirt werden, unterworfen ist, und dass ein Farbematerial, welches gänzlich ohne Farbestoff zu sein scheint, beim Färben doch die reichsten und verschiedenartigsten Farben liefern kann. Enthält wohl die Krappwurzel das herrliche Roth, welches durch die zahlreichen Operationen des Oelens und Beizens der Zeuge mit derselben entwickelt werden kann? Die rothe Farbe, welche der Krapp liefert, ist unstreitig das Resultat einer Modification der Bestandtheile der Wurzel durch die physischen und chemischen Agentien, unter deren Einfluss das Färben Statt findet. Daran ist kein Zweifel, wenn man die verschiedenen Nüancen betrachtet, welche der Krapp je nach der Natur des Beizmittels hervorbringt; ursprünglich ist die Farbe desselben gelb, mit Thonsalzen wird sie roth, und mit Eisensalzen violett. Lässt man Aether auf einen türkisch roth gefärbten Kattun und auf einen durch Eisenbeize violett gefärbten einwirken, so erhält man durch Auflösen eines Theils der Farbe, in beiden Fällen eine gelbe Flüssigkeit; bringt man diese Flüssigkeit mit einem Thonsalze oder einem Eisensalze in Berührung, so entsteht weder die rothe noch die violette Farbe, welche auf den Zeugen befestigt waren, und doch hat man dieselben Elemente, aber es sind andere Umstände, als beim Färben vorhanden.

Die Krappfarbe ist in der Wurzel gelb, sie wird aber je nach den Agentien, mit denen sie in Berührung kömmt, und

nach den Umständen, unter welchen diese Behandlung Statt findet, modificirt; oder, anders ausgedrückt, je nach dem chemischen Agens mit dem es sich mehr oder weniger leicht verbindet. Ist nicht dasselbe bei den meisten Farbestoffen der Fall? Befestigt man die Cochenille durch einige saure Salze, so giebt sie Scharlachfarben; durch Alaun, dessen Reaction ebenfalls sauer ist, giebt sie Carmoisinroth.

Die Borsäure wirkt auf die Cochenillfarbe, das Campeche- und Brasilienholz wie ein alkalisches Oxyd. Das Zinnoxyd, wenn es gleich mit einem Ueberschuss von Kali verbunden ist, wirkt auf die Campeche-Farbe wie eine Säure, während ein Zinnsalz von saurer Reaction damit Farben giebt, welche denen mit alkalischen Basen analog sind.

Das Brasilienholz, von orangegelber Farbe, giebt mit Wasser zuerst rothe Auflösungen, dann orangerothe; befestigt man seine Farbe mit Alaun oder Kalk, so erhält man carmoisin oder weinrothe Farben; mit Zinnperchlorür erhält man ein lebhaftes, schwach orangefarbiges Roth.

Das Campecheholz ist im Innern orangeroth und wird bei der Berührung mit der Luft und dem Wasser violett. Es giebt unter Mitwirkung von Säuren Orange, mit Alaun Violett, durch Verbindung seiner Farbe mit Kupferoxyd, Blau. Man muss also gestehen, dass der Farbestoff grösstentheils das Resultat von mehr oder weniger festen chemischen Verbindungen ist und dass der Farbestoff meistentheils die Farbe, welche er bei den verschiedenen Operationen liefert, noch nicht vollständig gebildet enthält. Gehen wir noch weiter, so sehen wir, mit welcher Leichtigkeit die Farben modificirt werden. So wird die Scharlachfarbe der Cochenille durch siedendes Wasser verändert; die Krappfarben, wenn sie mit Hülfe des Oelens befestigt werden, widerstehen, unmittelbar nach dem Färben, den Säuren nicht so gut als nach dem Aviviren. Hieraus müssen wir schliessen, dass häufig das färbende Princip einer Substanz, um isolirt dargestellt zu werden, den verschiedenen nöthigen Operationen nicht unterworfen werden kann, ohne selbst grössere oder geringere Modificationen zu erleiden, woraus sich erklären lässt, warum die Versuche, diese Färbesubstanzen im isolirten Zustande beim Färben anzuwenden, ohne Erfolg geblieben sind. Nicht durch die Isolation des schon modificirten

Färbeprincips werden wir zu einer schnellen Vervollkommnung der Färbeverfahren gelangen, sondern durch gründliches Studiren der Modificationen, welche die Farbe, so wie sie in der Substanz sich befindet, erleiden kann. Ich musste also auf den primitiven oder Normalzustand der Färbeprincipien der Pflanzen oder Thiere selbst meine Aufmerksamkeit lenken; allein durch die Kenntniss dieser Modificationen, sowohl durch den Einfluss der Luft, als auch durch den des Wassers, und der verschiedenen chemischen Agentien, können wir zu einer gnügenden Erklärung der mannichfaltigen Erscheinungen beim Färben gelangen.

Bei meinen Versuchen liess ich mich hiebei besonders durch einzelne, vor mir schon gemachte Erfahrungen, und durch einige von mir selbst erhaltene Resultate leiten.

Die interessanten Untersuchungen von Chevreul, Berzelius und Liebig haben uns über die Theorie der Indigofärberei von jedem Zweifel befreit. Durch die Berührung mit stark Sauerstoff anziehenden Körpern wird der Indigo gänzlich entfärbt.

Die zu färbenden Zeuge werden in eine entfärbte Indigoflüssigkeit getaucht und dann der Luft ausgesetzt. Der Indigo verschluckt dann wieder den Sauerstoff, der ihm entzogen worden, wird dadurch in Wasser unlöslich und erlangt wieder seine blaue Farbe. Auf diese Art wird das Zeug vollständig blau gefärbt. Diese genügende Erklärung kann man ebenfalls bei der kalten Küpe mit Eisenoxydul, mit Zinnoxydul oder mit einer alkalischen Auflösung von Schwefelarsenik anwenden.

Bei der warmen Küpe scheint die Desoxydation von einer complicirten Reaction herzurühren, die man indessen leicht durch die Nothwendigkeit der Gegenwart von Sauerstoff bei einer raschen Gährung der vorhandenen organischen Substanzen erklären kann; ich glaube auch, dass besonders bei der Waid- und Harnküpe etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak sich bildet, wodurch die Desoxydation befördert werden muss. Chevreul, der bei seiner Analyse des Campechenholzes die Beobachtung machte, dass das *Hämatin* sich bloss aus den noch orangefarbenen Theilen des Holzes leicht darstellen lässt, sagt, dass diese Farbe, durch die Einwirkung von Alkalien, mit grosser Begierde Sauerstoff anzieht, und dass dadurch das Färbeprincip schnell verwandelt wird.

Schon oft hatte ich Gelegenheit zu bemerken, wie verschiedene Pflanzensubstanzen an der Luft eine Veränderung erleiden.

1. Ich suchte vergeblich mich davon zu überzeugen, dass Kohle die Ursache der braunen oder schwarzen Färbung des Kautschuks sei; kaum kann ich die von einigen Gelehrten angegebenen Ursachen derselben als begründet annehmen. Ich glaube vielmehr, dass die Färbung des Saftes der *Jatropha elastica* nur von der Luft herrühre.

2. Ich machte oft die Beobachtung, dass das im Innern orangefarbige Brasilien- und Campechenholz, bei Berührung mit Luft, und besonders mit feuchter Luft, eine violettrothe Farbe annehmen.

3. Die grünen Schaalen der Wallnüsse werden bei Berührung mit der Luft schwarz, ohne dass hiebei eine Fäulniss Statt findet.

4. Das Kraut der Kartoffeln, und besonders die Blätter und Schoten der Saubohnen, schwärzen sich schnell beim Austrocknen an der Luft.

5. Es wird auch schon Jedermann beobachtet haben, dass das Acajouholz und eine Menge anderer Hölzer bei Berührung mit der Luft sich immer mehr und mehr färben, und dass neue Möbeln überhaupt von hellerer Farbe sind, als wenn sie schon längere Zeit an der Luft gestanden haben. Der Saft der Acajounuss ist beinahe farblos und wird an der Luft schwarzbraun.

6. Der Runkelrübensaft wird an der Luft in einigen Minuten schwarz. Das Mark der Kartoffeln besitzt auch diese Eigenschaft in einem hohen Grade. Alle diese Modificationen, welche man bis jetzt noch nicht genügend hat erklären können und welche man einem Anfange von Zersetzung zugeschrieben hat, schienen mir das Resultat einer einzigen und für alle gleichen Reaction zu sein.

Fourcroy hatte schon die Eigenschaft einiger Pflanzensäfte, sich zu oxydiren, bemerkt, und bezeichnete dieselbe als ein unterscheidendes Merkmal des sogenannten Extractivstoffes.

Ich meine, dass in allen diesen Fällen der Sauerstoff das Farbeprincip oder die Ursache der Entwickelung der Farbe ist. Folgende Versuche bestätigen diese Annahme vollkommen.

a) Ich brachte frisches Runkelrübenmark in zwei Flaschen, wovon die eine Sauerstoff und die andere Kohlensäure enthielt; das Mark in der mit Sauerstoff gefüllten Flasche färbte sich allmählig, das hingegen in der Kohlensäure gar nicht. —

An der Luft geschwärztes Runkelrübenmark entfärbt sich bei Berührung mit Zinnoxydul.

b) Das Kartoffelmark wird an der Luft in kurzer Zeit geschwärzt; bei Berührung mit Sauerstoff geht diese Schwärzung rascher vor sich. Durch Zinnoxydul und Eisenoxydul wird das Mark wieder farblos.

c) Der Saft der Stängel und Blätter der Kartoffeln und Saubohnen wird bei Berührung mit Sauerstoff braun, und zwar nur in Folge der Absorption des Sauerstoffs.

d) Die äussere Schaale der Wallnuss schwärzt sich durch den Einfluss des Sauerstoffes der Luft. Bei abgeschlossenem Luftzutritt findet diess nicht Statt.

e) Der milchige Saft der Artischokken, der Saft des Sumachholzes, bräunen sich an der Luft und durch Oxydation mittelst Chlorkalk.

f) Der Saft von verschiedenen Schwämmen färbt sich an der Luft gar mannichfaltig: er wird bald blau, bald schwarz.

Aus diesen Thatsachen glaubte ich nun schliessen zu können, dass in vielen Verhältnissen die Pflanzensäfte, bei Berührung mit der Luft, eine Modification in ihrer Zusammensetzung erleiden, und dass die Absorption von Sauerstoff unter verschiedenen Umständen sich vorzüglich durch die Entwickelung von Farbestoff zu erkennen giebt.

Die folgenden Resultate, welche nur die Folge der so eben genannten theoretischen Principien sind, lassen sich unmittelbar auf das Studium der eigenthümlichen Färbestoffe anwenden:

A., Lackmustinctur in einer mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Glasflasche verlor nach mehrern Monaten ihre blaue Farbe und wurde röthlichgelb. Beim Oeffnen der Flasche bemerkte ich den Geruch von Schwefelwasserstoff; die

Luft drang mit Gewalt ein und bald war die Flüssigkeit wieder eben so intensiv blau als vorher*).

B. Schüttelt man einige Minuten lang, in einem verschlossenen Gefässe, Lackmustinctur mit Eisenoxydul, welches man durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls durch Kali erhalten hat, so verschwindet die blaue Farbe und die Flüssigkeit wird röthlichgelb. Der durch das Schütteln hervorgebrachte Schaum wird bei Berührung mit dem zurückgebliebenen Sauerstoff blau, bald aber bleibt er weiss.

Lässt man eine Blase von Sauerstoff in diese entfärbte Flüssigkeit eintreten, so erlangt sie wieder ihre vorige Farbe, und verliert sie durch Schütteln mit Eisenoxydul.

C. Lackmustinctur wurde in einer hermetisch verschlossenen Flasche zu einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gegossen, bei welchem ein Theil der Basis durch Chlorwasserstoffsäure etwas gesättigt worden war, doch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte. Nach einigen Minuten war die blaue Farbe verschwunden, und wurde durch Zutritt von Luft oder Sauerstoff schnell wieder hergestellt.

D. Ich röthete Lackmustinctur mit etwas Chlorwasserstoffsäure, und legte einige Stücke Zink in die Flüssigkeit. Sobald der Wasserstoff sich zu entwickeln anfing, wurde die rothe Farbe blässer und verschwand endlich gänzlich. Der entstandene weisse Schaum wurde an der Luft roth. Die entfärbte Flüssigkeit nahm an der Luft wieder ihre rothe Farbe an und bei Zusatz von etwas Chlor geschah diess noch schneller.

Diese merkwürdigen Erscheinungen lassen keinen Zweifel über die Veränderung der Farbe des Lackmus schon bei seiner Fabrikation. Die Pflanze, welche das Lackmus liefert, ist weder roth, noch blau; diese blaue Farbe wird durch den Einfluss der Luft und unter Mitwirkung eines Alkalis hervor-

*) Diese Entfärbung der Lackmustinctur durch langes Aufbewahren in verschlossenen Flaschen, bei abgeschlossenem Luftzutritt, hatten schon 1830 Mallet und Delezenne in einer Note bekannt gemacht.

gebracht. Vergleichen wir nun diese Thatsachen mit dem Verfahren bei der Fabrikation des Lackmus, so werden wir leicht begreifen, dass bei letzterem, aller Wahrscheinlichkeit nach, derselbe Vorgang, wie bei der Bereitung des Indigo's, mit dem das Lackmus die grösste Analogie besitzt, Statt findet.

Der Farbestoff befindet sich in den krautartigen Theilen das Indigo — so wie der Lackmuspflanzen in einem farbelosen Zustande. So lange die Pflanze ihre Organisation behält, erleidet er keine Veränderung in seiner färbenden Eigenschaft; er kann selbst ohne diese Reaction in Fäulniss übergehen, wenn die Pflanze sich nicht unter Umständen befindet, welche der Entwickelung der Farben günstig sind. Wird aber der durch Gährung modificirte Saft bei Gegenwart eines Alkali der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich die Farbe, setzt sich auf diese Weise verändert im unlöslichen Zustande ab, wie der Indigo, oder behält seine Löslichkeit und bleibt in Verbindung mit dem Alkali, wie das Lackmus. Es wäre möglich, dass ohne allen andern Einfluss, als den des Sauerstoffs, diese Farbenerscheinungen sich entwickeln könnten; die Oxydation der ursprünglichen Farbe geht aber viel rascher vor sich, wenn ein Alkali vorhanden ist.

Im Laufe dieser Untersuchungen habe ich bemerkt, dass die entfärbten Flüssigkeiten, bei Gegenwart eines Alkali's, den Sauerstoff rascher anziehen und sich schneller wieder färben als bei Gegenwart eines jeden anderen Körpers.

Um die Färbung des desoxydirten Lackmus hervorzubringen, braucht man nur die Flasche zu öffnen, worin die Flüssigkeit sich befindet. Nach Robiquets Untersuchungen über die *Variolaria dealbata* und die Eigenschaften des Orcins, war leicht vorauszusehen, dass die Farbe der Orseille durch die desoxydirenden Körper Veränderungen erleiden musste, welche den so eben beim Lackmus beschriebenen gleich waren, da auch die genannte Farbesubstanz auf ähnliche Weise wie das Lackmus bereitet wird.

E. Eine Abkochung von Orseille in einem verschlossenen Gefässe mit Eisenoxydul geschüttelt, verliert bald die kermesinrothe Farbe und wird gelb. Diese Flüssigkeit absorbirt mit grosser Begierde Luft, und erlangt ihre vorige Farbe wieder. Durch die Einwirkung von

sich entwickelndem Wasserstoff (mittelst Zink), und eines alkalischen hydrothionsauren Salzes, werden Modificationen erzeugt, welche denen beim Lackmus analog sind. Etwas Chlor stellt die Farbe wieder her; ein Ueberschuss zerstört sie.

Dieses sind also die Resultate, welche die Färbestoffe aus den krautartigen Pflanzen liefern. Durch sie sind wir in Stand gesetzt, von nun an unsere Meinung über die Erzeugung dieser Farben bei ihrer Darstellung und über die Natur des Farbestoffs in der Pflanze zu begründen. Diese Resultate, so bemerkenswerth sie sind, würden keinen so bedeutenden Einfluss auf die Theorie der Farben im Allgemeinen ausüben, wenn sie sich auf die genannten Farbestoffe allein beschränkten.

Um nun bestätigen zu können, ob die Theorie der Farben, so wie wir sie entwickelt haben, sich auch auf andere Färbestoffe anwenden lasse, wurden folgende Versuche angestellt.

F. Eine Abkochung von Campechenholz, mit Chlorwasserstoffsäure gemengt, wurde mit Zink in Berührung gebracht; durch die Entwickelung des Wasserstoffs wurde die rothe Farbe bald verändert; die Flüssigkeit wurde braun und bald gelb, und es fielen eine grosse Menge kleiner graulichweisser glänzender Krystalle nieder, welche an der Luft rothbraun wurden. Die gelbe Flüssigkeit absorbirte allmählig den Sauerstoff der Luft, wurde wieder roth, und setzte bald eine kermesinrothe krystallinische Substanz ab.

Diese kermesinrothe Substanz scheint, bis auf die Oxydation, der vorigen weissen analog zu sein. Da ich mir vorgenommen habe, diese Substanz besonders zu untersuchen, so werde ich mich hier nicht in ein neues Detail darüber einlassen. Es genüge, zu sagen, dass die Abkochung von Campechenholz durch Wasserstoff entfärbt werde; ich könnte wohl sagen durch die desoxydirenden Körper im Allgemeinen, denn mit Eisenoxydul so wie mit Schwefelwasserstoff hatte ich ein ähnliches Resultat erhalten.

Ich muss nur bemerken, dass, als ich die Abkochung von Campechenholz mit Eisenoxydul in Berührung brachte, welches durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Aetzkali erhalten worden war, dieselbe gänzlich entfärbt wurde,

ohne dass es möglich gewesen wäre, die Farbe durch Oxydiren an der Luft oder mittelst Chlor wieder herzustellen. Dabei hatte sich kein Lack gebildet, denn die Chlorwasserstoffsäure wurde durch Berührung mit dem angewendeten Eisenoxydul nicht roth, wie diess beim blauen Lack der Fall ist, welchen man durch Niederschlagen des Eisenoxyduls aus einer eisenhaltigen Abkochung von Campechenholz erhält.

Was die Einwirkung der Schwefelwasserstoffe betrifft, so glaube ich, dass sie von einer Desoxydation herrührt. Chevreul, in seinen Untersuchungen über den Farbestoff des Campechenholzes, zeigt, dass diese Farbe durch den Schwefelwasserstoff eine Veränderung erleidet; er schreibt aber diese Entfärbung einer Modification der Farbe durch die Säure, und nicht einer Desoxydation zu. Er sagt, es finde keine Desoxydation dabei Statt, denn wenn man Kalium in eine seit einigen Tagen mit Schwefelwasserstoff gesättigte Auflösung von *Hämatin* bringt, die man in eine mit Quecksilber gesperrte Glasglocke hat treten lassen, so bildet sich auf der Stelle Kali, welches das *Hämatin* blau färbt. Bei Wiederholung dieses Versuches erhielt ich dieselben Resultate. Als ich einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu der durch Alkali gebläuten *Hämatin*-Auflösung setzte, so verschwand die blaue Farbe, erschien aber wieder als ich durch Kochen den Schwefelwasserstoff entfernt hatte.

Wenn man ferner die durch Schwefelwasserstoff entfärbte Abkochung von Campechenholz, ohne Zutritt der Luft, sieden lässt, so erscheint die Farbe theilweise wieder, erlangt aber nicht ihre vorige Intensität.

Aus diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, wenn wir die Entfärbung der Abkochung des Campechenholzes einer Desoxydation der Farbe durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zuschreiben, dass die desoxydirte Substanz selbst mit dem Kali eine blaue Verbindung eingeht. Ist es nicht wahrscheinlich, dass die Eigenschaft des *Hämatins* in Verbindung mit einem Alkali den Sauerstoff der Luft mit Begierde anzuziehen, von dieser unvollkommenen Oxydation herrühre? Die Neigung des Farbestoffs, sich zu oxydiren, wird ja in diesem Falle durch die Gegenwart eines Alkalis vermehrt, wie diess beim weissen Indigotin, beim Orcin und bei der desoxydirten Lackmusfarbe der Fall ist.

G. Eine Abkochung von Brasilienholz, mit Eisenoxydul und Wasserstoffgas zusammengebracht, verhielt sich wie Campechenholz: das sich entwickelnde Wasserstoffgas entfärbte sie sehr schnell und die entfärbte Flüssigkeit setzte an der Luft ein lebhaft rothes Pulver ab.

Beim Campechenholz, so wie beim Brasilienholz, ist die Farbe gewiss in unvollkommener Oxydation enthalten, denn diese Hölzer färben sich stark an der Luft; durch eine schwache Chlorauflösung färben sie sich ebenfalls. Ein wenig Chlor vermehrt sehr die Intensität der Farbe in ihren Auflösungen.

H. Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Eisenoxydul zu einem durch Alkali grüngefärbten Rothkohlaufguss gebracht, zerstört die grüne Farbe.

J. Der Saft der rothen Rüben, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, erlangt eine kermesinrothe Farbe; wirft man Zinkstücke in die Flüssigkeit, so wird sie schnell entfärbt. Diese Entfärbung findet auch Statt, wenn man Schwefelwasserstoff-Ammoniak anwendet; in beiden Fällen aber wird die Farbe bei Berührung mit der Luft nicht wieder hergestellt.

K. Ein letzter Versuch wurde mit Cochenille-Abkochung gemacht. Es war interessant, zu erfahren, ob durch Zusammenbringen einer thierischen Farbe mit desoxydirenden Körpern ersterer Sauerstoff entzogen und dadurch Entfärbung Statt finden würde. Meine Vermuthung bestätigte sich auch vollkommen, denn das Entfärben und Wiederfärben konnte auf dieselbe Weise bewerkstelligt werden, wie bei den übrigen Farben. Mit Wasserstoff gelang die Desoxydation am schnellsten.

Alle diese Thatsachen nöthigen uns nun, als allgemeines Gesetz anzunehmen, dass der Sauerstoff das Hauptagens der Färbung ist, und dass alle Körper, welche im Stande sind Sauerstoff den organischen Farbestoffen zu entziehen, die Farbe zerstören. Endlich lässt sich aus meinen Versuchen noch der Schluss ziehen, dass, nach Aufhören der desoxydirenden Einwirkung, sehr oft die Luft, vermöge ihres Sauerstoffs, allein schon hinreicht, um die Farben zu ihren früheren Nüancen zurückzuführen.

Jedenfalls darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass in vielen Fällen die Desoxydation die Zerstörung der Farbe nach sich zieht; dass oft die Versuche, gewisse Farbestoffe, besonders die gelben und grünen, durch Desoxydation zu entfärben, gar kein Resultat gegeben haben. Ein Beispiel hiezu giebt uns die Farbe des Chlorophylls, welche sehr hartnäckig widersteht. Am auffallendsten zeigt sich die desoxydirende Einwirkung bei den rothen und blauen Farben. Uebrigens haben diese beiden Farben eine sehr grosse Analogie unter sich; sie können sich grösstentheils durch Verbindung mit metallischen Oxyden in einander umwandeln. Es giebt beinahe keinen rothen Farbestoff, welcher nicht unter gewissen Umständen blau werden könnte, und eben so können die meisten blauen Farben, durch Berührung mit gewissen chemischen Agentien, roth oder purpurfarbig werden.

Meine Meinung über die Ursache der Färbung des grössten Theils der organischen Producte stimmt vollkommen mit den von J. Pelletier in seiner Abhandlung *über die Elementar-Zusammensetzung mehrerer näheren Pflanzenbestandtheile* *) ausgesprochenen Ansichten überein. Dieser Chemiker spricht sich hierüber bei Gelegenheit des Farbestoffs im Sandelholze folgendermaassen aus:

„Das Santalin löst sich im Aether nicht augenblicklich, sondern diess geschieht nur nach längerer Zeit, und die Auflösung ist dann nicht roth, wie die weingeistige, sondern orangefarbig, selbst gelb, wenn sie ohne Zutritt der Luft bereitet worden war. Durch freiwilliges Verdunsten des Aethers an der Luft, wird die Farbe prächtig roth; durch schnelles Verdunsten im luftleeren Raume wird die Farbe viel weniger intensiv, und ist oft ganz gelb. Man bemerkt auch, dass, wenn man gleich möglichst wasserfreien Aether genommen und das Santalin vollkommen getrocknet hat, dennoch, nach dem Abdampfen der ätherischen Farbeflüssigkeit, immer Wasser zurückbleibt; man erhält oft sogar Eis, wenn man den Aether unter der Luftpumpe schnell verdunsten lässt.

„Wie soll man diese Erscheinung erklären? — Man möchte glauben dass das Santalin, beim Auflösen in Aether,

*) Annal. de Chimie et de Phys. Vol. 51. pag. 193.

einen Antheil Sauerstoff verliere; dass ferner Wasser auf Kosten des Wasserstoffs des Aethers gebildet werde, und dass dann endlich das Santalin, beim Aussetzen an der Luft, wieder Sauerstoff absorbire und dadurch die Intensität seiner Farbe wiedererlange.

„Um übrigens diese Erklärung mit Gewissheit geben zu können, bedarf es noch andrer Thatsachen."

Vergleichen wir die entfärbende Wirkung, welche gewisse Agentien auf die Farben ausüben, mit der, welche den Gegenstand dieser Arbeit ausmacht, so finden wir, dass, wenn der Sauerstoff das Princip ist, durch welches eine grosse Anzahl von Pflanzensäften ihre mannichfaltigen Farben erlangen, eben dieser Sauerstoff, wenn er in zu grosser Menge vorhanden ist, die Ursache der Zerstörung dieser Farben werden kann. In der That besteht die Wirkung des Chlors beim Bleichen nur darin, dass er die Farbestoffe einem zu grossen Ueberschusse von Sauerstoff aussetzt; diess kann nun geschehen, entweder indem das Wasser dabei zersetzt oder der Wasserstoff der organischen Substanz absorbirt wird. Die erste Hypothese erscheint nach dem, was wir von der Wirkung des Chlors auf die nicht oxydirten Farben erfahren haben, wahrscheinlicher. So sehen wir nun, dass der Färbestoff, der bisweilen in der organischen Substanz beinahe farbelos ist, unter günstigen Umständen bei Berührung mit einer gehörigen Menge Sauerstoff sich färbt und nachher wieder entfärben kann.

Hiernach wird es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff auch die Hauptursache des Verschiessens der Farben durch langes Stehen an der Luft ist, und dass die Wärme und das Licht diese Einwirkung nur befördern.

Beim Bleichen übt das Aussetzen der Zeuge auf der Wiese gewiss nur eine chemische Einwirkung aus, und diese Meinung lässt sich um so eher annehmen, als sich der allgemein als bewährt anerkannte Gebrauch, die Zeuge mit Wasser zu begiessen, noch überall erhalten hat. Das Wasser scheint hier als ein nützliches Vehikel zu wirken, indem es die Zeuge gehörig zur Aufnahme des Sauerstoffs vorbereitet.

Zum Bleichen der Garne und Zeuge wird ausser dem Chlor und der Luft noch ein anderer Körper angewendet, nämlich die schwefelige Säure.

Wir wollen nun sehen, wie sich die Einwirkung der schwefeligen Säure durch die vorhin genannten Thatsachen erklären lässt. Es ist gewiss, dass die schwefelige Säure nicht dadurch einwirkt, dass sie den Sauerstoff prädominiren lässt, wie diess beim Chlor, Brom, Jod der Fall ist. Diese Einwirkung scheint demnach eine Anomalie darzubieten; wenn nach der allgemein angenommenen Meinung die Entfärbung durch schwefelige Säure nichts mit der durch desoxydirende Körper gemein hat, wenn die durch schwefelige Säure entfärbten Farbestoffe eben so vollkommen zerstört werden, wie diess durch Chlor geschieht.

Diese Hypothese konnte wohl damals Beifall finden, da man nichts Allgemeines über die Entfärbung der organischen Farben durch desoxydirende Körper wusste; es war also sehr wichtig, durch zweckmässig angestellte Versuche sich die Gewissheit zu verschaffen, ob durch die Einwirkung der schwefeligen Säure die Farben wirklich zerstört oder bloss modificirt würden. Die folgenden Versuche werden uns in dieser Hinsicht eine Aufklärung geben.

Eine Rose wurde in eine mit schwefeliger Säure gefüllte Flasche gebracht und in wenig Augenblicken war sie gebleicht. An der Luft blieb die Farbe weiss, aber durch Eintauchen in eine Atmosphäre von Chlor erschien augenblicklich die vorige Farbe mit vollem Glanze und ihrer ganzen Intensität wieder; durch längere Berührung mit diesem Gase verschwand aber diese Farbe für immer.

Aehnliche Resultate gaben die Versuche mit Margarethenblumen *(fleurs des reines-marguerites)*, mit Blüten von Wicken *(pois musqués)*, mit verschiedenfarbigen Dahlien u. m. a.; nur wurden, durch Einwirkung der dabei gebildeten Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, die blauen und violetten Farben roth; öfters erzeugt sich die Farbe vor dem völligen Wiedererscheinen, und gab der Blume an einzelnen Puncten ein marmorirtes Ansehen. Die gelben Blumen und die grünen Theile der Blätter widerstanden am besten der Einwirkung der schwefeligen Säure und des Chlors.

Wenn also die Entfärbung durch schwefelige Säure von der Luft nicht wieder aufgehoben wird, so rührt diess daher, dass der Sauerstoff derselben, nicht wie das Chlor, die schwefelige Säure unmittelbar in Schwefelsäure verwandelt. Viel-

leicht ist hierbei die Veränderung noch tiefer eingreifend als die durch andere desoxydirende Körper hervorgebrachte. Uebrigens, wie wir schon gesehen haben, können auch die Letzteren gewisse Farben so zerstören, dass sie nicht wieder hergestellt werden können.

Ich muss hier auf eine Thatsache aufmerksam machen, welche allein meinen mitgetheilten Resultaten gänzlich zu widersprechen scheint: nämlich die Art der Veränderung, welche der Saft der Purpurschnecke (*Buccinum lapillus*) an der Luft zu erleiden scheint. Der Saft dieser Schnecke ist nach den Untersuchungen von Colé, Réaumur, Duhamel, Stroems und Bancrofft, im Thiere selbst ganz farblos; an der Luft wird er purpurroth, indem er die verschiedenen Nüancen von Grün durchmacht. Bancrofft, der diese Farbenerscheinungen untersucht hat, schreibt sie ausschliesslich dem Lichte zu. Er sagt, dass sie sich bei starkem Lichte schneller als bei schwachem erzeugen; schneller, durch die desoxydirenden Lichtstrahlen als durch den rothen Strahl; besser im Wasserstoff als im Sauerstoff. Dennoch scheint es, dass auch das Chlor diese Färbung bescheunigt*). Jedenfalls entsteht also noch Bancrofft die Purpurfarbe durch Hülfe einer Desoxydation des weissen Saftes; doch ohne die Autorität dieses erfahrenen Autors in Abrede stellen zu wollen, wäre es doch nützlich, wenn die Versuche über diesen Gegenstand wiederholt würden.

Ohngeachtet der zahlreichen Versuche, welche auf eine allgemeine Ursache der Färbung organischer Substanzen hinweisen, dürfen wir diese noch keineswegs als begründet ansehen. Auch wollte ich bei Zusammenstellung der vorigen, zahlreichen Beobachtungen nur eine Reihe von Thatsachen mit einander vergleichen, um sowohl ihre Analogien als Anomalien hervorzuheben. Ein Hauptresultat aber, das daraus hervorgeht, ist der wichtige Einfluss des Sauerstoffs auf die Färbung der organischen Producte. Durch ein gründlicheres Studium dieses Gegenstandes werden wir im Stande sein, eine vollständigere Theorie über die Einwirkung der Beizen und über die Erscheinungen, welche im Allgemeinen bei der Färberei Statt finden, aufzustellen.

*) Leuchs, vollständige Farben- und Färbekunde, I. Theil. S. 647.

Metallurgie.

I.

Untersuchungen über die Sulphurete oder Schwefelmetalle, und Uebersicht einiger Resultate ihrer hüttenmännischen Behandlung,

von

FOURNET.

(Beschluss der S. 155. abgebrochenen Abhandlung.)

5) Schwefelblei.

Wir haben bis jetzt gesehen, dass das Schwefelblei mehr oder weniger vollständig von dem Kupfer, dem Eisen, dem Zink, nach der Ordnung ihrer Verwandtschaft für den Schwefel, zersetzt werden; die nun folgenden Metalle zeigen dagegen weniger Tendenz, sich mit diesem Körper zu verbinden und zersetzen folglich den Bleiglanz nicht. Auch findet hier das Blei seine natürliche Stelle in der Reihe der Metalle.

Das Blei scheint sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen zu verbinden, und einige von denselben sind so bestimmt, dass sie die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt haben. So weiss man, dass, wenn Bleiglanz mit metallischem Blei im Ueberschusse schmilzt, man zwei Könige erhält, einen untern, der aus metallischem Blei besteht, und einen obern, der eine Verbindung von Blei mit der Hälfte des Schwefels im Bleiglanz ist, folglich ein Blei-Subsulphuret *Pb S*.

Dieselbe Verbindung erhält man nach Bredberg's Angabe, indem man mit Borax 25 Theile Bleiglanz und 21,6 Blei vermengt und das Gemenge in einem gewöhnlichen Tiegel schmilzt; es oxydirt sich Metall, welches sich in dem Salze auflöst, bis dass das Sulphuret *Pb S* zurückbleibt, welches nicht angegriffen wird.

Ich habe es auf einem directen Wege erhalten, indem ich zusammenschmolz

1 Atom Bleiglanz	29,91	55,80
1 Atom Blei	25,89	

und indem ich die erforderliche Vorsicht anwendete, um die Verflüchtigung zu vermeiden, da ich in einer Retorte arbeitete, deren Hals in Wasser steckte.

Das Product ist gleichartig, blätterig und etwas weniger spröde wie der Bleiglanz.

Da diese Verbindung zuweilen bei den Hüttenprocessen vorkommt, so ist sie von verschiedenen Chemikern, besonders von den Herren Puvis, Berthier und Bredberg untersucht worden. Der Erstere hat sie hinsichtlich der Rolle untersucht, die sie bei der Behandlung des Bleiglanzes im Flammenofen, der Zweite in Hinsicht der Cupellation desselben Sulphurets, und der Letztere hat sein Vorhandensein in dem Bleistein beachtet.

Es ist unnütz, hier auf die beiden erstern Fragen zurück zu kommen; ich beschränke mich daher auf einige Beobachtungen über letztere. Nach den neuen Beobachtungen dieses Chemikers sind die Bleisteine im allgemeinen Verbindungen in bestimmten Verhältnissen von Schwefeleisen *Fe S*², von Unterschwefelblei *Pb S*, von Unterschwefelzink *Zn S*, und von Unterschwefelkupfer *Cu S*. Hinsichtlich des Vorhandenseins einer Beimischung von Schwefelkupfer finden gar keine Zweifel mehr statt, denn in hoher Temperatur lässt dieses Metall nur ein Atom Schwefel zu; von den beiden andern lässt sich aber nicht dasselbe sagen. Zuvörderst kennt man bis jetzt noch gar kein Schwefelzink, welches durch *Zn S* dargestellt wird, auch nimmt Bredberg diese doppelten Sulphurete nur zweifelhaft an. Was mich anbelangt, so glaube ich behaupten zu dürfen, dass nichts zu der Annahme berechtigt, auch stehen ihr alle doppelten Eisen- und Zinksulphurete, die ich schon in dieser Abhandlung erwähnt habe, geradezu entgegen; der wahrzunehmende verschiedene Verlust erklärt sich ganz natürlich durch die Zersetzung des Schwefelzinks durch die Kohle.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob das Unterschwefelblei *Pb S* dieser Verbindung fähig; meine Erfahrungen veranlassen mich zu einer ganz entgegengesetzten Folgerung. Wirklich fand ich, wenn ich das metallische Eisen in einem

Verhältniss von 1 Atom gegen 2 Atome Bleiglanz wirken liess, einen Stein bestehend aus

Fe S_2 1 Atom . .	10,80	25,75
Pb S_2 ½ Atom . .	14,95	
Der Versuch hatte gegeben . . .		25,40

Bei denen, die ich bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Verflüchtigung des Bleies in verschiedenen Sulphureten angestellt habe, fand ich ebenfalls einen Stein, bestehend aus

Fe S_2 1 Atom . .	10,80	30,74
Pb S_2 ⅔ Atome . .	19,94	
Der Versuch hatte gegeben . . .		30,95

Diese Resultate haben eine zu grosse Uebereinstimmung, als dass sie bestritten werden könnten und folglich, um in dem Bleistein Unterschwefelblei annehmen zu können.

Ich weiss nicht, wie Bredberg die Resultate, welche er angiebt, erhalten hat; hat er sie nicht durch directe Versuche, sondern durch Analysen des in den Schmelzhütten gewonnenen Steins erlangt, so ist ein sehr einfacher Grund vorhanden, warum der Ueberschuss von Blei, welchen er antraf, vorhanden war: er besteht in der unvollkommenen Scheidung des Metalles von dem Stein, und ich beziehe mich hier wieder auf eine bereits angeführte Thatsache, nämlich dass der Stein wieder absorbirt, was sich in einer gewissen Temperatur davon geschieden hat. Im Allgemeinen hat der Wärmegrad einen grossen Einfluss auf dieses Absorbiren. Herr Puvis hat schon vor langer Zeit in seiner Abhandlung „über die Verarbeitung des Bleiglanzes im Flammenofen etc.“ (Karsten's Archiv für Bergb. und Hüttenw. VI. 211 ff.) die Bemerkung gemacht, dass das Unterschwefelblei *Pb S*, wenn es einer stufenweisen Hitze ausgesetzt wird, im Stande sei, sich durch Scheidung zu zersetzen; der im Ueberschuss vorhandene Theil des Metalles giebt alsdann an den Rest seinen Schwefel ab, so dass derselbe ein Bleiglanz wird, der minder schmelzbar als das Unterschwefelblei ist, und auf dem metallischen Blei schmilzt. Wenn aber unter diesen Umständen das Blei nicht abfliessen kann und in Berührung mit dem stufenweise immer heisser werdenden Stein bleibt, so kommt ein Punct, der des gänzlichen Flüssigwerdens, wo er in eine Verbindung zurücktritt, um wieder den ersten Stein zu bilden. Eine plötzliche Abkühlung kann ihn darin erhalten:

allein eine solche Bildungsweise ist zu vielen Veränderungen unterworfen, um feste Kennzeichen zu haben, und um zu der Annahme von bestimmten Verhältnissen zu berechtigen.

Derselbe Chemiker nimmt auch an, dass der Stein Verbindungen von $R + Fe$, $R_2 + Fe$, $R_3 + Fe$ und $R + Fe_2$ u. s. w. bilde.

Man könnte diess auf eine ähnliche Weise bestreiten, wie es Herr Berthier schon gethan hat, als Herr Bredberg die Behauptung aufgestellt, dass die Zusammensetzung der Schlakken sehr scharf mit atomistischen Formeln ausgedrückt werden könne; allein ich halte es für unnütz, mich länger bei diesem Gegenstande aufzuhalten.

Eine höhere Temperatur vertreibt eine neue Schwefelmenge aus dem Unterschwefelblei *Pb S*. Ich habe schon bei meinen Untersuchungen über die Verflüchtigung des Bleies gezeigt, dass man nach verschiedenen Umbildungen dahin gelangen könne, nichts weiter für

Bleiglanz 1 Atom	29,91

als das unterschwefelichte Blei

(Sous-sulfure plombeux) $Pb_2 S$. . .	8,97

zu haben, welches Bredberg auch erhalten hat, indem er Blei und Bleiglanz in denselben Verhältnissen vermengte, als wolle er das Unterschwefelblei *Pb S* und indem er es so stark erhitzte, dass weiter keine Verflüchtigung statt fand.

Man erhält diese Verbindung auch noch, indem man in einem hessischen Tiegel, nur bei 50° Pyr. zusammenschmilzt:

Bleiglanz 1 Atom	14,95
Blei 3 Atome	38,84

Dieser König ist geschmeidig, obgleich er reisst, blau wie Bleiglanz, körnig, lässt sich unvollkommen schneiden.

Es ist mir jedoch vorgekommen, als sei er an der Basis etwas geschmeidiger als am obern Theile; allein dieser Umstand ist wenig charakteristisch.

Endlich habe ich auch denselben Körper bei den Versuchen gefunden, die ich in der Absicht anstellte, um den Einfluss der schwefelhaltigen Koaks auf das Blei zu bestätigen. Er bildet sich alsdann unter dem Einfluss des Kieses, der mittelst der Kohle nach und nach seinen Schwefel an das Blei abtritt und sein Gewicht bis zu dem Puncte vermehrt, wo er

genug absorbirt hat, so dass sich eine gewisse Quantität Unterschwefelblei $Pb\,S$ bilden kann, welches sich verflüchtigt, wodurch das Gewicht abnimmt; dieser letztere Umstand findet nur bei sehr schwefelhaltigen Koaks statt.

Dieses Subsulphuret scheint sich häufig bei Hüttenprocessen zu bilden und constituirt den grössten Theil des Werkbleies; dieses ist es, welches sich in passenden Temperaturen von dem eisenhaltigen und andern Stein trennt, zu denen es keine Affinität hat, indem die andern Sulphurete in der Verbindung bleiben; es ist aber auch stets selbst mit Schwefelblei und andern Schwefelmetallen, so wie mit verschiedenen Metallen verbunden, die sich bei der Treibarbeit in dem Abstrich zeigen.

In einer hohen Temperatur ist es gänzlich zersetzbar; wenn man daher in einem mit Kohlenstaub ausgeschlagenen Tiegel, bei 150° Pyr. ein Gemenge von:

Bleiglanz 1 Atom . . .	14,95	53,78
Blei 1 – . . .	38,83	

zusammenschmilzt, so müsste das Unterschwefelblei $Pb^2\,S$ zurückbleiben,

man erhielt einen König, welcher wog	43,35
also betrug die Verflüchtigung	10,43

Dieser König besteht offenbar aus geschmeidigem Blei und aus vermengten Sulphureten; die der Basis benachbarten Theile liessen sich lange Zeit hindurch, ohne zu bersten, hämmern, während die obern Theile sehr bald zersprangen. Untersuchte man ferner den Bruch, so erkannte man ein Gemenge von fasrigen und weissen Theilen, die sich wie weiches Blei verhielten, und von körnigen, bläulichen Theilen, die wie das Unterschwefelblei aussahen. Dieses letztere ist daher von dem metallischen Blei umschlossen.

Um die Zersetzung dieses Unterschwefelbleies besser zu bestätigen, nahm ich einen Theil des vorhergehenden Königs,

welcher wog	17,23
welcher der Temperatur im Kohlentiegel von Neuem unterworfen wurde; das Gewicht des Rückstandes betrug nur noch	15,80
und daher die Verflüchtigung	1,43

Der Rückstand war fadig, dehnbar und weiss, wie reines Blei.

Wiederholt man die bei dem Blei gemachten Beobachtungen, so kann man die Folgerung machen, dass wirklich drei

Schwefelungsstufen desselben existiren, die jedoch wenig Stabilität zeigen und die, unter gewissen Temperatureinflüssen, sich gegenseitig und in dem metallischen Blei auflösen, so dass sie durch eine starke Hitze und vielleicht auch durch die Kohle als reines Metall dargestellt werden können.

6) Schwefelsilber.

Für sich allein, im Kohlentiegel, bei 150° Pyr. behandelt, tritt das Schwefelsilber seinen ganzen Schwefelgehalt ab.

Schwefelsilber 1 Atom	31,05
hat einen König hinterlassen von	26,40
folglich Verflüchtigung	4,65

Der Verlust ist zufällig etwas stark, übrigens ist das Metall fast als ganz rein anzusehen.

Ist aber dies Sulphuret einmal mit einem andern festen Sulphuret verbunden, so zersetzt es sich weit schwieriger, selbst wenn man das Gemisch derselben Temperatur unterwirft.

Schwefelsilber	1 Atom . . .	31,05	40,97.
Schwefelkupfer	1 - . . .	9,92	

Ich habe einen König erhalten, der spröde war, einen unvollkommen muschligen und körnigen Bruch, von dunkel stahlgrauer Farbe hatte, mit einem Kügelchen von metallischem Silber, welches 7,66 wog.

Das Gewicht des ganzen Königs ist mir verloren gegangen.

Mit einem zersetzbareren Sulphuret als das des Kupfers ist, selbst wenn man grössere Verhältnisse anwendet:

Schwefelsilber 1 Atom . .	31,05	52,65
Schwefeleisen 2 Atome . .	21,60	
erhielt man einen König welcher wog	48,84	
daher Verflüchtigung	3,81.	
Es fand eine Reduction von ohngefähr		
⅔ des Silbers statt	19,90	48,84
ferner bestand der König aus einem sehr eisenhaltigen, aber grauen Stein . .	28,94	

Es ist demnach, wie schon Herr Berthier bemerkt hat, sehr schwierig, das Silber aus einem Stein zu gewinnen und um so mehr, da sich bei den Hüttenprocessen die Körper sehr schnell dem Einflusse dieser hohen Temperaturen entziehen; jedoch ist beim Vorhandensein von Schwefelmetallen, die ihren

Schwefel leicht an die Kohle abtreten, diese Reduction leichter, als bei reinen Schwefelmetallen. So hat ein doppeltes Sulphuret

von der Zusammensetzung 3 $Ag\ S_2 + 4\ Sb\ S_3 = 10{,}00$
einen König hinterlassen von 8,20,

der weiss, blättrig, spröde und im Allgemeinen den Legirungen von Antimon und Silber ähnlich ist, während das ursprüngliche doppelte Sulphuret schwarz war. Es hat sich demnach aller Schwefel verflüchtigt, ohne einen Metallverlust zu veranlassen, denn die Berechnung zeigt bei dieser Annahme, dass man einen Rückstand von 8,00 hätte haben müssen, welcher der Formel 3 Ag + 4 Sb correspondirt. Wir werden weiter unten sehen, dass das beim Versuch vorgekommene Mehrgewicht von einer Unvollkommenheit in der Bildung der Verbindung herrührt.

Die Untersuchungen von Berthier haben hinlänglich gezeigt, dass das Silber nicht durch den Bleiglanz geschwefelt ist; da mir jedoch die gegenseitige Einwirkung dieser beiden Körper einige bemerkenswerthe Thatsachen darbot, die von Wichtigkeit für die Mineralogie sind, so will ich hier die angestellten Versuche erwähnen.

Bleiglanz	. 1 Atom	29,91	. 2 Atome	29,91
Metallisches Silber	1 -	27,03	. 1 Atom	13,51

sind bei lebhaftem Feuer, in einem gewöhnlichen Tiegel zusammengeschmolzen und langsam abgekühlt; das erste Gemenge gab einen König, der einem Bleiglanz von feinen oder mittlern Blättern ähnlich war, obgleich der angewendete Bleiglanz ganz grobblättrig war. Merkwürdig ist, dass das Korn nach und nach bis zu der Basis des Königs kleiner wurde, denn dort zeigte es ganz die feinkörnige Textur des Stahles, bis er sich in eine grosse Blase verlor, die mit metallischem Silber besetzt war welches sich gänzlich in die Masse verlief; nichts war jedoch so rein ausgeschieden, dass es hätte gewogen werden können.

Das zweite Gemenge, welches einer weit höhern Tempeperatur ausgesetzt wurde als das erstere, hat ein fast ähnliches Resultat gegeben, nur war der König schärfer ausgeschieden, so dass er gewogen werden konnte; er gab 15,50. Er hat sich daher zu schwer gefunden, weil das Silber, welches ihn grösstentheils bildete, mit Bleiglanz durchdrungen war.

Wenn man bei 50° Pyr. 1 Atom Bleiglanz mit 2 Atomen Schwefelsilber zusammenschmilzt, so erlangt man ein doppeltes

Sulphuret, welches eine weit grobblättrigere Textur, als die des Schwefelbleies hat, die das metallische Blei, wie vorhin, bloss durchdrang.

Man könnte daher aus diesen Thatsachen folgern, soviel als es zu thun erlaubt ist, wenn man so rasche Operationen auf den Gang der Natur anwendet, dass der feinkörnige Bleiglanz, der gewöhnlich sehr silberhaltig ist, diese Feinheit dem eingesprengten metallischen und nicht dem Schwefelsilber verdankt und zwar um so eher, da, wie bereits erwähnt worden, das am feinsten in der Nähe des Silbers war. Was mich aber besonders in meiner Annahme bestärkt, ist, dass ich in meiner Sammlung ein Stück Bleiglanz von *Lacroix aux Mines* im Vogesendepartement habe, welches in seinen Höhlungen astiges gediegenes Silber enthält und genau dieselbe Textur und in derselben relativen Reihenfolge von dem metallischen Silber hat.

Ein Gemenge von metallischem Silber
1 Atom . . . . = 13,52
und von Schwefelblei . = 14,95 } 28,47
bei 150° Pyr. im Kohlentiegel erhitzt,
gaben einen König, welcher wog 21,45
desshalb betrug die Verflüchtigung 7,02

Der König war unvollkommen dehnbar, an der Oberfläche mit einer dünnen Schicht von Schwefelblei bedeckt; im Bruch war er im Allgemeinen grau, feinkörnig, aber wenig gleichartig, denn am untern Theile war das Silber fast rein.

Auf der Kapelle gab er Silber 13,37
es hat daher bei dieser Operation durch Verflüchtigung oder vielleicht zufällig ein Verlust statt gefunden von ohngefähr . . . . . 0,15.

Uebrigens scheint wirklich nur etwas weniger als ein halbes Atom Bleiglanz verflüchtigt zu sein 7,47

und dass das übrige von dem Sulphuret in dem König geblieben sei. Einen ähnlichen Ueberschuss des Gewichts habe ich schon bei dem Versuch wahrgenommen, den ich über die Verflüchtigung des Schwefelbleies bei Vorhandensein des Schwefelsilbers anstellte; es scheint daher, dass dieses letztere Metall den Bleiglanz mit einer gewissen Kraft zurückhielte.

Die starke Affinität, welche das Schwefelsilber zu den übrigen Schwefelmetallen zeigt, hat Veranlassung zu der so-

genannten Roharbeit gegeben, durch welchen Hüttenprocess in Sachsen und Ungarn das Silber gewonnen wird.

Da die Reihe der Operationen, welche die Roharbeit mit sich bringt, hinlänglich bekannt sind, so würde es überflüssig sein, wollten wir uns dabei aufhalten, und um so mehr, da alle vorhergehenden Versuche und Beobachtungen ihre Theorie hinlänglich festgestellt haben.

7) *Schwefelantimon.*

Das Schwefelantimon ist schon seit langer Zeit ein vortreffliches Schwefelungsmittel; es enthält viel Schwefel, den es leicht abtritt und ausserdem ist es auch leichtflüssig, ein Umstand der das Spiel der Affinität sehr begünstigt. Die alten Metallurgen wussten daher den Schwefel mittelst verschiedener Metalle, um den König darzustellen, abzuscheiden und bedienten sich seiner zu der bekannten Scheidung des Goldes von dem Silber auf dem trocknen Wege.

Bei dieser Operation vereinigt sich das zum Theil geschwefelte Silber mit einem Theil von dem Schwefelantimon und ein Theil von dem reducirten Antimon verbindet sich mit dem Silber zu einer Legirung. Ein ähnlicher Tausch muss analogen Gesetzen unterworfen sein als die sind, welche wir schon für die übrigen Sulphurete gefunden haben, und um sie zu festzustellen, habe ich in einem hessischen Tiegel bei 50° Pyr. die folgenden Gemenge geschmolzen:

Metallisches Silber	1 Atom 27,03	. . .	1½ Atom 40,54
Schwefelantimon	1 Atom 22,16	. . .	1 Atom 22,16
	Summa 49,19		62,70

Es haben sich metallische

Könige gebildet, wiegend	15,00	. . . . .	29,00
Daher Stein . . .	34,19	. . . . .	33,70
	Summa 49,19		62,70

Der von dem ersten Gemenge herrührende Stein war als Masse schwarz, allein sein Staub war dunkelroth und der König bläulichweiss, blättrig, spröde, und liess sich vom dem Stein leicht ablösen.

Die Formel $Ag + Sb\ S_3$ des ersten Gemenges wird hier

König. Stein.
$(\frac{1}{2}\ Ag + \frac{1}{3}\ Sb) + (\frac{1}{2}\ Ag\ S_2 + \frac{2}{3}\ Sb\ S_3)$,

welches in Zahlen giebt

Legirung	$\frac{1}{2}$ Ag .	= 13,31	1, 88		49,17.
	$\frac{1}{3}$ Sb .	= 5,37			
Stein	$\frac{1}{2}$ Ag S_2 .	= 15,52	30,29		
	$\frac{2}{3}$ Sb S_3 .	= 14,77			

Der wirkliche König ist, im Vergleich zu dem berechneten, zu leicht; dieser Umstand rührt nur von einer unvollkommenen Scheidung her, durch welche metallisches Silber mit dem Stein verbunden geblieben ist. Im Kohlentiegel erhielt ich dagegen ein weit stärkeres Gewicht als das durch die Rechnung angegebene, wie man es bei dem Versuche über die Zersetzung des doppelten Silber- und Antimonsulphurets sehen konnte, welches hierbei benutzt worden ist.

Das zweite Gemenge hat einen, dem ersten durchaus ähnlichen König hervorgebracht; allein der Stein war dunkel- und das Pulver sehr schön roth. Wäre das Silber fähig, das Schwefelantimon vollständig zu entschwefeln, so würde weder in dem einen, noch in dem andern Falle eine Legirung geblieben sein, indem die Gemenge von der Art waren, dass ein hinlängliches Schwefelquantum vorhanden war, um die vollständige Schwefelung des Silbers zu bewerkstelligen. Die correspondirende Formel für das Product des letzteren Versuches ist:

Stein. König.
$(Sb\ S_3 + 3\ Ag\ S_2) + (3\ Ag + 2\ Sb)$,

Legirung	2 Sb . . .	8,06	28,33		62,70.
	3 Ag . . .	20,27			
Stein	2 Sb S_3 . .	11,08	34,36		
	3 Ag S_2 . .	23,28			

Der König hätte also dieselbe Zusammensetzung wie der vorhergehende. In hoher Temperatur ist er nicht reducirbar und bis auf 150° Pyr. im Kohlentiegel erhitzt, habe ich keinen anderen Verlust als den gehabt, welchen man in die Klasse der zufälligen setzen kann, oder die Verflüchtigung ist so gering, dass man sie nicht mit Sicherheit wahrnehmen kann.

Der Stein ist ein wirkliches Rothgültigerz, von welchem er alle physikalischen Kennzeichen besitzt; so dass, wenn man noch Zweifel über die Beschaffenheit dieser so lange Zeit hin-

durch problematisch gewesenen schönen Mineraliengattung hegen könnte, diese Bildungsweise sie heben würde. Man würde sie auch ohne Zweifel noch auf directerm Wege erhalten können, indem man die beiden Sulphurete in passendem Verhältniss zusammenschmilzt.

Die Bildung dieser Verbindung hat schon die Einbildungskraft der alten Chemiker stark beschäftigt, die, aus Mangel an hinlänglichen analytischen Mitteln, es durch Probiren darzustellen suchten. Henkel bemerkt, dass Eisen zu seiner Bildung erforderlich sei; Wallerius giebt mehrere Gemenge an, in denen (vielleicht wurde er von Henkel dahin geführt) auch Eisen, Arsenik und unter andern auch Silberoxyd und selbst Salpeter vorhanden ist. Da ich diese Versuche nicht wiederholt habe, so kenne ich die Producte derselben nicht.

Nach diesen Untersuchungen ist es klar, dass das rohe Antimon durch das metallische Blei entschwefelt werden müsste. Ich habe daher in den obigen Gemengen das Silber durch Blei ersetzt; allein die Resultate davon waren nicht charakteristisch; und obgleich ein Theil von den Königen Analogie mit dem metallischen Antimon hatte und das Uebrige mit dem Bleiglanz, so hat doch der Mangel an scharfer Scheidung die Anwendung des Calcüls nicht zugelassen.

Bei einem andern Versuch habe ich das folgende Gemenge in einem Kohlentiegel einer Hitze von 150° Pyr. unterworfen:

Schwefelantimon	1 Atom	22,16	60,99.
metallisches Blei	1½ Atom	38,83	
Der König wog		36,90	60,99.
Desshalb Verflüchtigung .		24,09	

Es ist wahrscheinlich, dass unter diesen Umständen aller Schwefel sich, wie ich es schon bei dem doppelten Silber- und Antimonsulphuret gezeigt habe, zum Theil als geschwefelte Kohle verflüchtigt; denn man weiss, dass das Antimon sein elektro-negatives Element sehr gern an die Kohle abtritt, zum Theil auch als Schwefelblei, und dass der König nur aus einer Legirung von Antimon zu Blei besteht, deren Kennzeichen sie auch besitzt. Nach dieser Hypothese wird die Formel, wenn man sie, um die Brüche zu vermeiden, mit 4 multiplicirt:

König. Verflüchtigung.

$$(4\,Sb + 3\,Pb) + (3\,Pb\,S_2 + 6\,S)$$

Oder in Zahlen:

König . . .	4 Sb . . .	= 16,12	35,53	60,98.
	3 Pb . . .	= 19,41		
Verflüchtigung	3 Pb S_2 . .	= 23,43	25,45	
	6 S . .	= 3,02		

Dieser Versuch bemüht sich, das in einer frühern Abhandlung, über das Fixe des Antimons beim Vorhandensein des Bleies Gesagte, zu bestätigen.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich der Schwefel aus den doppelten Sulphureten des Antimons und einiger anderer Metalle entwickelt, war schon den alten Chemikern bekannt. Henkel, der sich bei seinen Untersuchungen viel mit der Ursache beschäftigt hat, welche die Art der Vegetation des ästigen gediegenen Silbers hervorgebracht hat, theilt sie der Zersetzung des Rothgültigerzes zu. „Denn", sagt er, „ich bin lediglich mittelst eines gut geführten Feuers und ohne irgend einen Zusatz, dahin gelangt, das Rothgültigerz wachsen zu lassen, so dass ein halbes Quentchen von dem Erz ein Gefäss von zwei Kubikzoll Inhalt, in der Form eines kleinen Busches ausfüllte, welches sehr schön aussah und den Unkundigen als ein Wunder erschien."

Diese Bildungsweise des Erzes ist übrigens nicht die einzige, die man wahrnehmen kann; man erhält es auch, indem man das Schwefelsilber auf eine passende Weise erhitzt; oder auch auf dem nassen Wege, indem man mit Wasser verdünntes salpetersaures Silber, durch die Berührung mit organischen Körpern, wie Pflanzenfasern, langsam reducirt, und zu gleicher Zeit einen Platindrath hineinhält, an welchen es sich ansetzen und an dem es wachsen kann. Wenn das geschmolzene salpetersaure Silber oder der Höllenstein, der durch die Einmengung von einem Theil des metallischen Silbers geschwärzt ist, befeuchtet, in Papier gewickelt und in diesem Zustande sich eine Zeit lang überlassen wird, so zeigt er eine Erscheinung derselben Art, die aber dadurch merkwürdig ist, dass die Substanz in zwei Theile zerfällt, in krystallisirendes metallisches Silber und in ebenfalls krystallisirendes weisses Nitrat. Die Krystalle sind mit einander vermengt und erreichen die Grösse eines Stecknadelknopfes. Zuletzt reducirt sich al-

les Nitrat und es bleibt nur eine zusammenhängende Masse von metallischem Silber, bedeckt mit krystallinischen Puncten.

8) Schwefelarsenik.

Das metallische Arsenik bleibt nicht eben so leicht mit seinen Verbindungen verbunden, wie das Antimon; es entwickelt sich z. B. von dem Blei in einer passenden Hitze gänzlich. Ist Schwefel vorhanden, so entweicht es selbst aus mehreren andern Körpern vollständig. So reducirt sich Arsenikkies, $Fe\ S_4 + Fe\ As_2$ in einem Kohlentiegel zu Schwefeleisen $Fe\ S_2$, denn eine Varietät von Tortebesse in Auvergne bestehend aus

	50,00 Grammen,
gab mir einen König von . . .	27,35 -
daher Verflüchtigung	22,65 Gramme,

ein Resultat, welches mit der Formel fast übereinstimmend ist. Lampadius (Supplemente zur allgem. Hüttenkunde, 2r Bd. S. 80.) unterwarf 100 Quentchen gröblich zerstossenen Arsenikkies aus Sachsen, in einer thönernen Retorte mit gläserner Vorlage, einer dreistündigen Destillation bei schwacher Weissglühhitze; er erhielt nur 27,15 Quent. Arsenik, einige Spuren von Schwefel und 70,20 Qu. Rückstand. Er gewann daher nur ohngefähr die Hälfte des Arsenikgehaltes von dem Kiese, und da er behauptet, dass nach einer Probe der Rückstände mit Salpeter er nur Spuren von Arsenik gefunden habe und er noch hinzufügt, dass sein Erz ähnlich dem von Stromeyer analysirten sei; so folgt, dass bei seinem Resultat ein offenbarer Irrthum statt findet und ich erwähne es hier nur, um zu beweisen, dass sich bei seinen Operationen gewissermaassen nur metallisches Arsenik entwickelte, weil diess das einzige Sublimat ist, welches er erhalten.

Wenn man Schwefelarsenik aus dem Arsenikkies gewinnen will, so muss man Schwefelkies $Fe\ S_4$ hinzuthun; die Verbindung erfolgt vor der Sublimation und die neue Verbindung verdichtet sich auf den umgebenden Körpern. Auf diese Weise verfährt man auch, um sich den obigen Körper zu verschaffen.

Wenn aber der Sauerstoff bei dieser Operation einwirkt, wie z. B. wenn man Arsenik- und Schwefelkiese im Gemenge mit einander verröstet, so bilden sich sehr schöne Krystalle

von arsenichter Säure, verschiedene Arseniksulphurete und eine durch die Schönheit ihrer orangengelben Farbe und ihre sehr vollkommene Durchsichtigkeit sehr merkwürdige Verbindung. Da die reinen Arseniksulphurete weit undurchsichtiger sind, so vermuthete ich in diesem neuen Körper das Vorhandensein von Sauerstoff und suchte ihn daher unmittelbar zu bilden, indem ich erhitzte in einer Glasretorte, deren Hals in Wasser steckte, ein Gemenge von:

Realgar . .	1 Atom . .	13,43	38,24.
Schweflichter Säure	2 Atome . .	24,81	

Aus der Einwirkung der sechs Atome Sauerstoff der arsenichten Säure und der beiden Atome Schwefel des Realgars, mussten 2 Atome schweflichtes Gas entstehen und es musste sich metallisches Arsenik sublimiren; allein dieses Resultat findet nicht statt, da sich wahrscheinlich ein ähnliches Oxysulphuret bildet, wie bei dem Antimon, Zink und andern Metallen, auf welche die Chemiker ihre Aufmerksamkeit verwendet haben und deren genaues Studium einst neues Licht auf die Metallurgie der Schwefelmetalle werfen wird, bei deren Zugutemachung der Sauerstoff eine so wichtige Rolle spielt.

Das orangenfarbene Product, welches so sichtbar arsenichte Säure enthielt, wurde von Neuem in einer mässigen Temperatur erhitzt; es entstand ein dem vorigen ähnliches Product, welches aber weit mehr weissen Arsenik enthielt, der sich ebenfalls in dem Halse der Retorte sammelte, und in dem Bauche blieb ein Rückstand, der nach seinen physikalischen Kennzeichen viel Aehnlichkeit mit dem Gummi guttti hatte, ohne Spuren von freier arsenichter Säure. Dieser Rückstand ist es, den ich vorläufig für ein Oxysulphuret ansehe; da er aber durch reines Wasser, welches seine arsenichte Säure auflöst, vollkommen allen Zusammenhang verliert, indem ein gelbes Pulver niederfällt, so konnte man vermuthen, dass er nicht hinreichende bestimmte Kennzeichen darbietet, um ohne Widerrede als eine wirkliche Verbindung angesehen zu werden. Es müssen daher neue Versuche angestellt werden, um diese Entdeckung zu bestätigen, die bis jetzt nichts weiter für sich hat, als die Analogie und die Nichtdarstellung des metallischen Arseniks. Man müsste den Sauerstoff hauptsächlich in dem Rückstand von der Auflösung im Wasser aufsuchen, indem die ganze Masse

als ein Oxysulphuret angesehen werden könnte, welches arsenichte Säure eingemengt enthält.

Das Schwefelarsenik ist ein noch stärkeres Schwefelungsmittel als das Schwefelantimon; es gewährt unter Anderm den Vortheil, dass es sein Metall mit dem gebildeten Sulphuret vollkommen fahren lässt, so dass man in gewissen Fällen ein reines Schwefelmetall haben kann.

Schwefelarsenik $As S_3$	13,43	39,32
Metallisches Blei Pb	25,89	

zusammen in einem verschlossenen Tiegel geglühet, hinterliessen einen Rückstand von . . . . . 29,10.

Er war zum Theil blasig und mit sehr charakteristischen kleinen Bleiglanzwürfeln besetzt. Uebrigens correspondirte das Resultat fast dem eines Atoms Bleiglanz, unbeschadet eines kleinen Verlustes, den die Verflüchtigung nothwendig veranlassen musste.

Das Schwefelarsenik schwefelt das metallische Silber sehr stark, und wenn man etwas von demselben erhitzt und ein Körnchen Realgar darauf wirft, so findet die Wirkung mit Glühen und Arsenikverflüchtigung statt und der Rückstand ist Schwefelsilber.

Endlich habe ich auch noch metallisches Antimon mit diesem Körper behandelt; da sich aber das Product zum Theil in den Tiegel gezogen hatte, so konnte ich das Resultat nicht gehörig beobachten, welches mir jedoch die Kennzeichen des Schwefelantimons, ohne Spuren des Königs, zu haben schien.

Es bleiben, wie man sieht, noch eine Menge von Versuchen zu machen, um die Rolle mehrerer andern wichtigen Sulphurete, namentlich der alkalinisch-erdigen, zu bestimmen; da aber ihre Wirkung in den Oefen wegen Vorhandensein des Sauerstoffes und der Kieselerde, im Allgemeinen sehr verwickelt ist, so werde ich mich in einer andern Abhandlung weitläuftig damit beschäftigen.

Man kann aus den, in dieser Abhandlung dargelegten Thatsachen folgern:

1) Die Metalle haben folgende Affinitätsordnung zu dem Schwefel: Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Silber, Antimon und Arsenik. Zwei in dieser Reihe neben einander stehende Metalle entschwefeln sich schwierig, wäh-

rend diese Einwirkung sehr deutlich bei zwei entfernt von einander stehenden Metallen ist. So wird das Schwefelblei leicht durch Schwefelkupfer und Schwefeleisen reducirt, dagegen nicht durch das Zinn. Eben so wird auch das Antimon nicht vollständig durch das metallische Silber reducirt.

2) Die Schwefelmetalle reduciren sich mehr oder weniger leicht durch Kohle und in einer anhaltenden, hohen Temperatur. Das Eisen verbindet sich in diesem Falle sogar mit der Kohle und wird Roheisen, welches sich sehr vollständig abscheidet, wenn es in hinlänglicher Menge vorhanden ist.

3) Zu ihren eigenen Sulphureten haben die Metalle wenig Affinität, und die Bildung von Subsulphureten ist auf gewisse seltne Fälle beschränkt, die nur zwischen gewissen Temperaturgränzen existiren. In den meisten Fällen hat man für diese Unterschwefelmetalle einfache Gemenge genommen, die oft durch rein mechanische Mittel wahrnehmbar sind.

4) Die bei den Hüttenprocessen erhaltenen Steine können im Allgemeinen keine bestimmten Verbindungen von Sulphureten oder Subsulphureten sein, obgleich die Resultate der Zersetzung der Sulphurete durch die Metalle und der unmittelbaren Verbindung der Sulphurete unter einander, erlauben solche Verhältnisse festzustellen, wenn die ursprüngliche Beschickung oder das Gemenge selbst genau festgestellt worden ist.

5) Die Verflüchtigung der Sulphurete und die daraus folgende Zersetzung erfolgt in bestimmten Verhältnissen, sobald die Temperatur gehörig regulirt ist. Ich habe diess weitläuftig in einem frühern Aufsatz entwickelt und der vorliegende bietet uns einige neue Beispiele dafür dar.

6) Gewisse Sulphurete zeigen wenig Affinität für einander; dahin gehört z. B. das Schwefelzink, welches sich weder mit dem Schwefelblei, noch mit dem Schwefelzinn vereinigen zu können scheint; andere zeigen dagegen eine solche Tendenz verbunden zu bleiben, dass

ihre Reduction sehr schwierig wird. Wir haben Beispiele an dem Schwefeleisen, Schwefelsilber etc.

7) Das Schwefelzink besitzt die Eigenschaft, sich in den flüssigen Schlacken aufzulösen und mittelst einer langsamen Abkühlung in denselben zu krystallisiren. Bei den andern Sulphureten, z. B. bei denen des Eisens, des Bleies etc., ist diess nie der Fall. Findet sich von diesen letztern etwas in einer Schlacke, so ist es stets in der Form von einzelnen Körnern oder Blättchen, und die Verbindung ist nie gleichartig.

8) Das Schwefelantimon erhält durch das Vorhandensein von Blei und Silber eine grosse Beständigkeit und lässt in diesem Falle den Schwefel sehr leicht fahren, ohne selbst mit fortgenommen zu werden. Das Arsenik dagegen entwickelt sich sehr leicht, ohne den Sulphureten den Schwefel zu entziehen, wenn diese nur Protosulphurete und ausserdem hinlänglich beständig sind.

9) Das Vorhandensein des Sauerstoffes verändert sonderbarer Weise die Einwirkung des Schwefels allein; ist daher eine hinlängliche Quantität von diesem Gase vorhanden, so kann das Eisen weder den Bleiglanz noch die Blende weiter entschwefeln, während das Kupfer, welches weniger oxydirbar als diese Metalle ist, stets bis auf einen gewissen Punct seine Rolle als Entschwefelungsmittel spielt.

10) Der Sauerstoff sucht auch in gewissen Fällen Oxysulphurete zu bilden, wie wir es beim Zink und vielleicht auch beim Arsenik gesehen haben; diese Einwirkung ist übrigens bei mehreren Hüttenprocessen evident, wie die Bildung des Abstrichs u. s. w.

Uebrigens muss ich bemerken, dass mehrere von meinen Ansichten mit denen des Hrn. Berthier, welche er schon früher entwickelt hatte, übereinstimmen, worin man eine Bürgschaft für die Richtigkeit der meinigen sehen wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Briefliche Notiz über Spatzier's Kartoffel-Solanin,*

von

Dr. A. Buchner, in München.

Die sehr lehrreiche Abhandlung des Herrn Dr. Fr. J. Otto über das Alkaloid aus *Solanum tuberosum**), welche ich mit besonderem Interesse gelesen habe, erinnerte mich an einige Versuche, welche ich im vorigen Jahre über das *Kartoffel-Solanin des Herrn* Spatzier anzustellen Gelegenheit hatte. Herr Apotheker Merk in Darmstadt hatte nämlich die Gefälligkeit, mir etwas von diesem Präparate zu übersenden, welches bekanntlich dadurch erhalten wird, dass man den aus Kartoffeln gepressten Saft mit Aetz-Ammoniak fällt. Der Niederschlag ist ein zartes graulichweisses erdiges geruch- und geschmackloses neutrales Pulver, wovon ich gleich bei der ersten Notiz**), die ich davon erhalten hatte, die Vermuthung öffentlich aussprach***), dass dieses Pulver ein erdiges Phosphat mit einer organischen Substanz verbunden sein müsse, weil es, wie Herr Spatzier versicherte, beim Kosten ein Kratzen im Schlund verursacht u. s. w. Diese Vermuthung fand ich nun auch bestätiget durch folgende Versuche:

Auf einem Platinlöffelchen mässig erhitzt, wurde das Pulver unter Verbreitung eines brenzlichen Geruchs braun und schwarz; es liess sich bei fortgesetztem Erhitzen vor dem Löthrohre nicht leicht wieder weiss brennen, indem es eine Schmelzung erlitt. Die geschmolzene Substanz mit Wasser befeuch-

*) In diesem Journ. Bd. I. S. 58—74.

**) Schweigger-Seidels Jahrb. Bd. I. S. 311—313.

***) Vergl. mein Repert. f. d. Pharm. Bd. XXXIX. S. 480—483.

tet, röthete nun das Lackmus, was mich vermuthen liess, dass phosphorsaure Ammoniak-Magnesia vorhanden sein dürfte. Ich rieb daher eine noch nicht erhitzte Portion des Pulvers mit Aetzkali, wobei sich sogleich Ammoniak entwickelte. In Salpetersäure löste sich das Pulver ruhig und vollständig auf, und durch Anwendung der bekannten Reagentien war es leicht, die Gegenwart von Phosphorsäure, Magnesia und Kalk ausser allen Zweifel zu setzen.

Die Hauptfrage war aber, ob das Schwarzwerden des Pulvers beim Erhitzen und die Entwickelung des brenzlichen Geruchs vom Solanin oder von einer andern organischen Substanz herrühre?

Um darüber zu entscheiden, wurden 3,00 Grammen des bei der Temperatur des kochenden Wassers scharf ausgetrockneten Pulvers mit Alkohol, welcher mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, wiederholt ausgezogen. Der filtrirte Auszug hinterliess durch Verdunstung eine blassgelbliche durchscheinende gummiähnliche Materie, welche keine Neigung zum Krystallisiren zu besitzen schien, und an der Luft wieder feucht wurde.

Diese Substanz wurde noch einmal in Alkohol aufgelöst, wobei wieder eine geringe Menge eines erdigen Restes blieb, welcher sich in kochendem Wasser auflöste und sich wie phosphorsaure Magnesia verhielt. Die alkoholische Auflösung hinterliess neuerdings nach dem Verdunsten des Alkohols eine gelbliche körnige Substanz ohne deutliche Krystallisation, welche sich nun sehr leicht und vollständig sowohl im Alkohol als auch im Wasser auflöste und sich wie *essigsaures Solanin* verhielt. Gut ausgetrocknet wog es 0,06 Grammen oder 2 Procent von dem sogenannten Solanin des Herrn Spatzier.

Dieses essigsaure Solanin war völlig neutral, in feuchter Luft etwas zerfliesslich, ohne Geruch; ein Tropfen der ziemlich starken wässerigen Auflösung, an die Zungenspitze gebracht, äusserte keinen merklichen Geschmack, allein nach einer Stunde entwickelte sich ein unangenehmes Gefühl von Kratzen und Zusammenziehen im Schlunde, was den ganzen Tag anhielt. Nach einigen Tagen wurde der Versuch mit demselben Erfolge wiederholt. Die wässerige Auflösung dieses essigsauren Solanins gab mit Aetz-Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Alkohol vollständig auflöslich war;

mit Galläpfeltinctur entstand nur eine leichte Trübung; mit oxalsaurem Ammoniak gar keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure entwickelte einen starken Geruch nach Essigsäure, welche von meinem Ausziehungsmittel herrührte.

Der in essigsaurem Alkohol unauflösliche erdige Antheil des Pulvers enthielt noch eine organische Materie, denn beim Erhitzen entwickelte sich neuerdings ein brenzlicher Geruch wie nach verkohlendem Stärkemehl, und das Pulver bräunte sich; mittelst Jod konnte aber kein Stärkemehl entdeckt werden.

Eine weitere Untersuchung dieses in Alkohol unauflöslichen Antheils vernachlässigte ich aber, weil ich mir nur zur Aufgabe gemacht hatte zu entscheiden, ob das Präparat des Hrn. Spatzier wirklich Solanin enthalte?

Aus meinen wenigen Versuchen geht also hervor, dass das aus dem Kartoffelsafte mit Aetz-Ammoniak gefällte Pulver wirklich Solanin enthalte; dass dieses aber kaum 2 Procent betrage, und dass das Uebrige aus Ammoniak, Magnesia, phosphorsaurem Kalk, einer in Alkohol unauflöslichen organischen Substanz, welche kein Stärkemehl ist, und Wasser bestehe.

Soviel als Notiz; das Uebrige gedenke ich im Zusammenhange mit einem Auszuge von Otto's Arbeit in meinem Repertorium für die Pharmacie mitzutheilen.

---

2) *Chemische Untersuchung des Mineralwassers von Hohenstein bei Chemnitz.*

Eine kleine Schrift des Hrn. Dr. Streit „die Mineralquelle und die Badeanstalt bei Hohenstein, historisch-topographisch, physikalisch-chemisch und medicinisch-praktisch beleuchtet, ohne Angabe des Druckorts 1834," theilt folgendes Schreiben des Hrn. Hofr. Döbereiner über das Hohensteiner Mineralwasser mit:

Ew. etc. melde, dass ich das von Ihnen empfangene Mineralwasser untersucht und dasselbe als ein sehr reines Stahlwasser erkannt habe. Es wirkt nur auf wenige Reagentien und zwar bloss auf solche, welche Kohlensäure und Eisenoxyd anzeigen. Dampft man es ab, so wird es von keinem der Reagentien, welche Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, Alkalien u. s. w. anzeigen, getrübt. Sein specifisches Gewicht

ist nicht merklich von dem des destillirten Wassers verschieden und verhält sich wie 1002 zu 1000.

150 Kubikzoll des Wassers lieferten

a) bei pneumatischer Behandlung
10,70 Kub.-Zoll kohlensaures Gas,
3,75 - - Stickgas und

b) durch Abdampfen bis zur Trockne
3,90 Gran einer braunen Materie,

die sich zerlegen liess in
1,03 Gr. Chlorcalcium,
0,15 - kohlensauren Kalk,
2,67 - Eisenoxyd und
1,05 - erdharzige Materie.

Die angegebene Menge Eisenoxyd entspricht 2,396 Gran Eisenoxydul, welches mit 3,012 Gran Kohlensäure verbunden 5,408 Gran auflösliches doppelt-kohlensaures Eisenoxydul bildet. 3,012 Gran Kohlensäure betragen dem Raume nach genau 5,193 Kubik-Zoll. Zieht man diese Volummenge von den erhaltenen 10,70 Kubik-Zoll ab, so bleiben 5,507 Kubik-Zoll Kohlensäure, und dann hat man in 150 Kubik-Zoll Wasser

5,507 Kubik-Zoll freie Kohlensäure,
3,750 - - Stickgas,
1,030 Gran Chlorcalcium,
5,408 - doppelkohlensaures Eisenoxydul,
0,150 - kohlensauren Kalk,
0,050 - erdharzige Materie.

„Ein so reines, das heisst mit so wenig verschiedenartigen Stoffen begabtes Eisenwasser kommt nicht häufig vor und der Arzt kann daher dasselbe in allen Fällen anwenden, wo der Gebrauch eines *reinen* Eisenwassers indicirt ist. Die so vielen salzigen Stoffe, welche dieses und jenes Stahlwasser enthält, stören gewiss recht oft die medicinische Wirkung des Eisencarbonats."

---

3) Verflüchtigung des Kali bei Einäscherung der Pflanzen.

Bekanntlich hat Becquerel die Bemerkung gemacht, dass die Asche von grünen Pflanzentheilen kalireicher als von trocknen ist. Diese Thatsache ist von Audouard bestätigt worden, hängt aber bloss davon ab, dass nicht trocknes Holz und dergl.

langsamer und bei geringerer Temperatur verbrennt, als trocknes, so dass nicht soviel Kali von der Luft fortgeführt wird. Er überzeugte sich durch mehrfache vergleichende Versuche, wo er Weinstein, Weinreben und dergl. unter verschiedenen Verhältnissen verbrannte, dass stets ein um so grösserer Verlust von Kali erfolgte, je rascher und bei je stärkerem Luftzuge die Verbrennung erfolgte; ja das verflüchtigte Kali liess sich unter Umständen selbst als weisser Beschlag an einem über dem Orte der Verbrennung angebrachten, mit Wasser gefüllten, metallnen Gefässe nachweisen. (*Journ. d. pharm. du midi* 1833. S. 264.)

4) *Pottasche aus Salicornia annua.*

Audouard hat aus an der Meerküste gewachsener *Salicornia annua*, die gewöhnlich als Sodapflanze betrachtet wird, in den Jahren 1810—1811 über 400 Centr. Pottasche bereitet und in den Handel geliefert.

(*Jour. d. Ph. du midi.* 1833. S. 268.)

5) *Einfache Goldprobe.*

Als einfachste Goldprobe wird empfohlen, den zu prüfenden Gegenstand an einem gewöhnlichen Feuersteine zu reiben, darauf die Flamme eines stark geschwefelten Schwefelholzes an den metallischen Strich zu bringen, wo dann das Verschwinden desselben einen sichern Beweis geben wird, dass das zu prüfende Metall kein Gold war.

(*Notizen über Production, Kunst etc. Wien* III. S. 99.)

6) *Bereitung der Phosphorsäure*

von

G. Leube.

Zu wohlfeiler und schneller Bereitung der verdünnten Phosphorsäure von 1,140 specifisches Gewicht oder 21° Beck bedient sich der Verf. seit längerer Zeit folgender Methode. In eine, auf einer grössern Schaale ruhende, kleine Porzellanschaale wird ein Stengelchen Phosphor gebracht, dieser mit einem brennenden Hölzchen angezündet und im Augenblicke

der Entzündung eine Glasglocke von etwa 1½ Fuss Höhe und ½ Fuss Durchmesser darüber gestülpt. Der Phosphor brennt mit hellem gelbweissen Lichte. Sowie das Verbrennen aufhört, wird die Glasglocke etwas von der Porzellanschaale weggehoben, um einen Strom Luft einzulassen. Gleich darauf kommt der Phosphor wieder zur Entzündung und der Process wird so lange wiederholt, bis der Phosphor beim freien Luftzutritte sich nicht mehr entzündet. Darauf bringt man auf die Schaale eine neue Quantität Phosphor, zündet ihn wieder an und verfährt wie eben gesagt. So lässt sich in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Phosphor oxydiren. Ein grosser Theil des oxydirten Phosphors findet sich an den Wandungen der Glasglocke als eine lose weisse wollige Masse sublimirt, welche wasserfreie Phosphorsäure ist; die andere Portion ist rothes Phosphoroxyd mit phosphoriger Säure. Man spült nach der Verbrennung die Glasglocke mit destillirtem Wasser aus, was unter bedeutender Wärme-Entwickelung geschieht, bringt diese Auflösung mit der in der Schaale zurückgebliebenen Substanz in die grössere Abrauchschaale und setzt etwas weniges Salpetersäure zu, etwa auf 1 Unze verbrannten Phosphor eben so viel Salpetersäure. Wenn nun diese Fl. einige Minuten in der Sied-Hitze erhalten worden ist, so ist die rothe Substanz verschwunden und die Fl. klärt sich auf. Um sich genau von dem Verschwinden der phosphorigen Säure zu überzeugen, erhitzt man eine kleine Probe der Auflösung mit Quecksilberoxyd, wo sich bei Rückhalt an phosphoriger Säure das Oxyd unter Bildung von Quecksilberkügelchen reduciren wird. Zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure wird die Fl. so lange mit kaffeelöffelweise zugesetzter gestossener, frisch geglühter Holzkohle erhitzt, als man rothe Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure wahrnimmt. Um sich jetzt von der Abwesenheit der Salpetersäure genau zu überzeugen, erhitzt man eine Probe mit einem kleinen Quecksilberkügelchen. Bemerkt man keine rothen Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure, so ist die Phosphorsäure rein, im Gegenfalle noch salpetersäurehaltig. Man bringt nun das Ganze in ein passendes Glas, lässt die Kohle sich absetzen und filtrirt nach einiger Zeit die Phosphorsäure durch weisses, durch Salzsäure u. s. w. gereinigtes, Fliesspapier, und bringt die Säure, wenn

langsamer und bei geringerer Temperatur verbrennt, als trocknes, so dass nicht soviel Kali von der Luft fortgeführt wird. Er überzeugte sich durch mehrfache vergleichende Versuche, wo er Weinstein, Weinreben und dergl. unter verschiedenen Verhältnissen verbrannte, dass stets ein um so grösserer Verlust von Kali erfolgte, je rascher und bei je stärkerem Luftzuge die Verbrennung erfolgte; ja das verflüchtigte Kali liess sich unter Umständen selbst als weisser Beschlag an einem über dem Orte der Verbrennung angebrachten, mit Wasser gefüllten, metallnen Gefässe nachweisen. (*Journ. d. pharm. du midi* 1833. S. 264.)

4) *Pottasche aus Salicornia annua.*

Audouard hat aus an der Meerküste gewachsener *Salicornia annua*, die gewöhnlich als Sodapflanze betrachtet wird, in den Jahren 1810—1811 über 400 Centr. Pottasche bereitet und in den Handel geliefert.

(*Jour. d. Ph. du midi.* 1833. S. 268.)

5) *Einfache Goldprobe.*

Als einfachste Goldprobe wird empfohlen, den zu prüfenden Gegenstand an einem gewöhnlichen Feuersteine zu reiben, darauf die Flamme eines stark geschwefelten Schwefelholzes an den metallischen Strich zu bringen, wo dann das Verschwinden desselben einen sichern Beweis geben wird, dass das zu prüfende Metall kein Gold war.

(*Notizen über Production, Kunst etc. Wien* III. S. 99.)

6) *Bereitung der Phosphorsäure*

von

G. Leube.

Zu wohlfeiler und schneller Bereitung der verdünnten Phosphorsäure von 1,140 specifisches Gewicht oder 21° Beck bedient sich der Verf. seit längerer Zeit folgender Methode. In eine, auf einer grössern Schaale ruhende, kleine Porzellanschaale wird ein Stengelchen Phosphor gebracht, dieser mit einem brennenden Hölzchen angezündet und im Augenblicke

der Entzündung eine Glasglocke von etwa 1½ Fuss Höhe und ½ Fuss Durchmesser darüber gestülpt. Der Phosphor brennt mit hellem gelbweissen Lichte. Sowie das Verbrennen aufhört, wird die Glasglocke etwas von der Porzellanschaale weggehoben, um einen Strom Luft einzulassen. Gleich darauf kommt der Phosphor wieder zur Entzündung und der Process wird so lange wiederholt, bis der Phosphor beim freien Luftzutritte sich nicht mehr entzündet. Darauf bringt man auf die Schaale eine neue Quantität Phosphor, zündet ihn wieder an und verfährt wie eben gesagt. So lässt sich in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Phosphor oxydiren. Ein grosser Theil des oxydirten Phosphors findet sich an den Wandungen der Glasglocke als eine lose weisse wollige Masse sublimirt, welche wasserfreie Phosphorsäure ist; die andere Portion ist rothes Phosphoroxyd mit phosphoriger Säure. Man spült nach der Verbrennung die Glasglocke mit destillirtem Wasser aus, was unter bedeutender Wärme-Entwickelung geschieht, bringt diese Auflösung mit der in der Schaale zurückgebliebenen Substanz in die grössere Abrauchschaale und setzt etwas weniges Salpetersäure zu, etwa auf 1 Unze verbrannten Phosphor eben so viel Salpetersäure. Wenn nun diese Fl. einige Minuten in der Sied-Hitze erhalten worden ist, so ist die rothe Substanz verschwunden und die Fl. klärt sich auf. Um sich genau von dem Verschwinden der phosphorigen Säure zu überzeugen, erhitzt man eine kleine Probe der Auflösung mit Quecksilberoxyd, wo sich bei Rückhalt an phosphoriger Säure das Oxyd unter Bildung von Quecksilberkügelchen reduciren wird. Zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure wird die Fl. so lange mit kaffeelöffelweise zugesetzter gestossener, frisch geglühter Holzkohle erhitzt, als man rothe Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure wahrnimmt. Um sich jetzt von der Abwesenheit der Salpetersäure genau zu überzeugen, erhitzt man eine Probe mit einem kleinen Quecksilberkügelchen. Bemerkt man keine rothen Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure, so ist die Phosphorsäure rein, im Gegenfalle noch salpetersäurehaltig. Man bringt nun das Ganze in ein passendes Glas, lässt die Kohle sich absetzen und filtrirt nach einiger Zeit die Phosphorsäure durch weisses, durch Salzsäure u. s. w. gereinigtes, Fliesspapier, und bringt die Säure, wenn

sie ein stärkeres Gewicht als 1,140 haben sollte, durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf 21° Beck.

Aus 1 Unze Phosphor erhält man gewöhnlich 10 Unzen Phosphorsäure von 1,140 specifisches Gewicht.

(*Würtemb. Correspondenzblatt.* 1834. S. 9—13.)

7) *Atomgewichte.*

Bekanntlich hat man in England zufolge der von Thomson aufgestellten Hypothese, dass die Atomgewichte aller einfachen Körper Multipla von dem des Wasserstoffes sein sollen, die durch die Erfahrung aufgefundenen Zahlen für die Mischungsgewichte sehr willkührlich abgerundet.

Dr. Turner hat nunmehr durch eine ausführliche Arbeit die Frage zu entscheiden gesucht, ob die Berzelius'schen Atomgewichte oder die in England angenommenen die richtigen seien. Das Resultat ist ganz zu Gunsten der Berzelius'schen Zahlen ausgefallen, wie folgende Vergleichung der von Turner bestimmten Atomzahlen, mit denen von Thomson und Berzelius zeigt:

	Thomson	Berzelius	Turner
Blei	104	103,5598	103,6
Silber	110	108,1285	108
Chlor	36	35,413	35,42
Baryum	70	68,5504	68,7
Quecksilber	200	202,5315	202
Stickstoff	14	14,1628	14,15
Schwefel	16	16,0932	16,09

Die zwischen Turners und Berzelius's Zahlen stattfindenden Unterschiede sind, wie man sieht, höchst unbedeutend und haben ihren Grund in der von beiden Chemikern angewandten Methode, die Aequivalente zu berechnen. Berzelius nimmt das Mittel aus seinen sämmtlichen Resultaten und berechnet das Atomgewicht bis zu einer Anzahl von Decimalstellen, die allgemein, wie Turner sagt, die durch den Versuch gerechtfertigte Approximation weit überschreite; „ich dagegen, schliesst er, nehme das Mittel aus dem Gränzwerthe der Resultate und vernachlässige dabei alle Decimalstellen, welche auf die erste zweifelhafte Ziffer folgen."

(*Phil. Transact.* 1833. *Pogg. Annalen* Bd. 31. S. 637.)

8) *Ueber einige Verzinnungs-Methoden.*

Das *Journal des connaissances usuelles* enthält in seinen neuesten Heften mehrere Artikel über Verzinnungen, aus denen wir Folgendes mittheilen: 1) Vorschrift zu einer Verzinnung, die sich auf allen Metallen und selbst auf dem Gusseisen anbringen lässt. Man nehme 2 Pfund klein geschnittenes Zinn, 4 Unzen Eisenfeile, 4 Unzen gestossenes Krystallglas, 1 Unze Spiegelzinn (*étain de glace*) und 2 Unzen Borax und schmelze das Ganze in einem Tiegel zusammen. Man erhält hiedurch eine Legirung, deren man sich auf dieselbe Weise wie des gewöhnlichen Zinnes zur Verzinnung bedienen kann, mit dem Unterschiede jedoch, dass man hier, indem die Legirung strengflüssiger ist, als das Zinn, eine stärkere Hitze nöthig hat. Wenn die Verzinnung mit dieser Legirung, die von allen Metallen und selbst vom Gusseisen sehr gut angenommen wird, vollbracht hat, so kann man noch eine Schichte reinen Zinnes auftragen, wodurch man eine sehr schöne und sehr dauerhafte Verzinnung erhält. Ein Kupferschmied zu Paris empfahl vor mehreren Jahren eine Verzinnung, welche aus 8 Theilen Zinn und einem Theile Eisen bestand und welche gleichfalls als sehr dauerhaft gepriesen wurde; es scheint jedoch nicht, dass dieselbe allgemeiner in Aufnahme kam, obschon sie noch gegenwärtig von einigen Kupferschmieden als ein Geheimniss angewendet wird. — 2) Eine andere als sehr dauerhaft und wohlfeil geschilderte Methode ist folgende: Man schlägt das zu verzinnende Gefäss, nachdem es vollkommen blank gemacht worden, auf dem Ambosse, damit dessen innere Oberfläche uneben werde und die Verzinnung leichter annehme. Dann bringt man auf die gewöhnliche Weise eine erste, aus sehr reinem Zinne bestehende Schichte an, wobei man statt des Colophoniums Salmiak zusezt. Auf diese erste, als Grund dienende Schichte, die sehr glatt und eben sein muss, trägt man hierauf eine zweite härtere, aus 2 Theilen Zinn und 3 Theilen Zink bestehende Legirung auf, der man sehr weich anzufühlenden Salmiak zusetzt. Nachdem diese Schichte, um ihr mehr Festigkeit zu geben, mit einem hölzernen Hammer abgeklopft worden, reibt man die Verzinnung mit Spanischweiss ab, wodurch sie eine schöne Politur erhält. Gegen dieses Verfahren lässt sich, wie

wir glauben, in medizinisch-polizeilicher Hinsicht Vieles einwenden, und nie sollte man erlauben, dass eine solche Verzinnung von Küchengeräthen oder an Gefässen, welche zur Aufbewahrung von Lebensmitteln dienen, angebracht werde. Denn wenn das Zink auch durch die Legirung mit Zinn viel von seiner grossen Neigung zur Oxydation verliert, so wird es doch von Säuren leicht angegriffen, wodurch dann Salze entstehen, die in ihrer schädlichen Wirkung auf den menschlichen Organismus den Blei – und Kupfersalzen nur wenig nachstehen. Wir müssen daher durchaus vor diesem Verfahren warnen und bemerken nur, dass dasselbe ursprünglich aus England stammt, wo man die kupfernen Röhren der Dampfmaschinen, um sie gegen die schnelle Oxydation zu schützen, innen mit einer Legirung aus Zink und Kupfer, Zink und Zinn u. dgl. auskleidet. — 3) Der *Recueil de la Société polytechnique*, Febr. 1834, S. 84 endlich enthält eine Anzeige einer neuen Verzinnung, welche unter dem Namen *Étamage polychrome* in Paris, *rue de Vaugirard* No. 59, betrieben und bisher geheim gehalten wird. Diese Verzinnung soll 1) 10 bis 15 Mal länger dauern als die gewöhnliche; 2) sich mit dem Kupfer und Messing so verkörpern, dass sie sich nur sehr schwer davon ablöst; 3) nur bei einem hohen Hitzgrade in Fluss gerathen, und 4) endlich wohlfeiler sein, als die gewöhnliche Verzinnung. Die Verzinnung eines Küchengeräthes von mittlerer Grösse soll nämlich nur 15 Sous kosten, und wer die Verzinnung selbst vornehmen will, erhält das Pfund der dazu nöthigen Legirung für 8 Franken. (*Dingl. polyt. Journ.* Bd. LII. 2 Heft.)

Mineralogische Chemie.

I.

Ueber die Quellwässer des sächsischen Erzgebirges, so wie über die atmosphärischen Wässer,

von

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

Zweiter Abschnitt.

(Fortsetzung der Bd. 1 Heft 2 S. 111. dieses Journals abgebrochenen Abhandlung.)

Ueber die Verschiedenheit der Quellwässer des Erzgebirges.

Die seit mehreren Jahren begonnenen und bis jetzt fortgesetzten qualitativen und quantitativen analytischen Untersuchungen der Quellwässer unseres Erzgebirges, welche auch in neuern Zeiten, wie es der erste Abschnitt dieser Abhandlung nachweist, auf den Gasgehalt derselben ausgedehnt wurden, haben mich belehrt, dass man dieselben in Hinsicht auf ihre chemische Constitution in 3 Hauptclassen aufstellen kann, nämlich

1) *basische* oder electropositiv reagirende;
2) *säuerliche* oder electronegative;
3) *neutrale* oder indifferente.

Die erstern zeigen, bis zu einem gewissen Grade eingedampft, alkalische, gewöhnlich durch Natron, seltener durch Kali bewirkte Reaction. Das aus ihnen entwickelte Gas beträgt zwischen 2,50 bis 2,75 Maassprocent; ist reicher an *Stickgas* als das Atmosphärgas und arm an Kohlensäure; nämlich an Stickgas 80 bis 95 M. P.

Die Wässer der zweiten Classe reagiren bei einem etwas stärkern, aber immer noch geringen Gehalte an Kohlensäure, s. S. 104 des ersten Abschnittes, stark röthend auf die Lackmustinctur. Sie liefern 3,30 bis 3,77 Maassprocent Gas, welches weit reicher an Sauerstoffgas als atmosphärisches Gas, und als das Gas der atmosphärischen Wässer ist; nämlich 41 bis 46 M. P.

Die Wässer der dritten Classe reagiren weder frisch noch eingedampft auf Curcuma, Kohlaufguss und Lackmus. Sie enthalten im Verhältniss den grössten Gehalt neutraler schwefelsaurer und hydrochlorsaurer Verbindungen. Ihr Gasgehalt beträgt selten über 3 Maassprocent, und in diesem 24—25 Maassprocent Sauerstoffgas ohne kohlensaures Gas.

Ich werde nun im Folgenden 1) durch Mittheilung genauerer Analysen die im Vorigen angedeutete verschiedene Beschaffenheit unserer Quellwässer, und zwar für jede Classe durch ein Beispiel, zu bestätigen suchen; 2) eine tabellarische Uebersicht über die Bestandtheile mehrerer erzgebirgischen Quellwässer als Resultate vorhergegangener Analysen liefern; 3) Erörterungen über die wahrscheinlichen Ursachen, welche diese Verschiedenheit der Wässer veranlassen, anstellen; 4) so viel als möglich nachzuweisen suchen, von welchem verschiedenen Einflusse die Bestandtheile der Wässer bei den technischen Geschäften sein dürften, und endlich 5) mit Bemerkungen über die abweichenden Gehalte atmosphärischer Wässer schliessen.

I. Quantitative Analysen dreier erzgebirgischen Quellwässer.

1. Analyse des basischen Quellwassers aus der Grube Churprinz Friedr. Aug. ohnweit Freiberg.

Da dieses Wasser die basiche Eigenschaft in einem höhern Grade besitzt, so stelle ich die Analyse desselben als vorzügliches Beispiel auf. Es entquillt einer Gangspalte in der Grube Churprinz, eine Stunde nordwestlich von Freiberg gelegen, ganz unabhängig von den Grubenwässern dieses Berggebäudes, in der senkrechten Tiefe von 560 Dresdn. Fuss, und zeigt eine sich ziemlich gleichbleibende Temperatur von 12° R.*).

*) Weitere Nachrichten über dieses merkwürdige Quellwasser wird man in einer so eben unter der Presse befindlichen Schrift des Hrn.

a) Das zu der nachfolgenden Untersuchung frisch geschöpfte Wasser war völlig klar, ohne Geruch und von einem Geschmack, welchen man gewöhnlich weich zu nennen pflegt.

b) Es zeigte weder auf Lackmus, noch auf Curcumapigment, noch auf blauen Kohlaufguss eine Reaction. Da mir indessen spätere Versuche gezeigt hatten, dass bis auf $^1/_{20}$ eingedampftes Wasser das Curcumapapier bräunte und den Kohlaufguss grünte, und dass diese Reaction durch eine geringe Menge basisch kohlensaures Natron hervorgebracht wurde, so kam ich, um zu erfahren ob dieses Natron im frischen Wasser in einem neutral kohlensauren Zustande enthalten sei, auf den Gedanken, dasselbe mit einem durch eine geringe Menge Kohlensäure gerötheten Lackmuswasser zu versetzen, und zu beobachten, ob dieses durch Churprinzen-Wasser seine Bläue wieder erhalte. Ich wählte zu diesem Versuche das Quellwasser des bei hiesiger Stadt gelegenen Kreuzbrunnens, welches, (s. d. Journ. Bd. I. Hft. 2. S. 103) in 10,000 Gewichtstheilen 1,28 freie Kohlensäure enthält, und dennoch in der Quantität von 2 Pfund noch 490 Gran Lackmustinctur, welche aus 500 Gran Lackmus und 6000 Theilen siedenden destillirten Wasser bereitetet wurde, röthet. Es wurden daher 2 Pfd. Kreuzbrunnenwasser nur mit 245 Gran Lackmustinctur versetzt. Nachdem sich die Bläue dieser Mischung $1^1/_4$ Minute erhalten hatte, trat plötzlich die Veränderung derselben in völlig Roth, noch ganz ohne Blau ein. In diese Portion gerötheten Wassers wurden nun allmälig gewogene Parthien des Churprinzen-Wassers eingegossen, und diese *bläueten* eine Zeit lang das gerötheten Wasser sogleich.' Es wurden 1 Pfd. 20,5 Loth des erstern erfordert, um 2 Pfd. des letztern wieder völlig zu bläuen. Dieser Versuch bewies mithin, dass in dem ungekochten Churprinzen-Wasser, eine obgleich geringe Menge, freies, d. i. mit Kohlensäure nur halb gesättigtes Natron (s. die weiter unten folgenden Versuche) enthalten sei. Dass die Quantität desselben sehr geringe sein musste, ging aus der von mir gemachten Erfahrung, dass 22 Gran basisch kohlensaures Kali hinreichend sind, um die blaue Farbe von 16 Pf. gerötheten Kreuzbrunnenwassers wieder herzustellen, hervor, wie denn auch oben bemerkt wurde,

Prof. Reich: *Beobachtungen über die Temperatur des Gesteins*, u. s. w. finden.

dass das Churprinzen-Wasser keines der genannten Pflanzenpigmente ändere.

c) Von andern, dem ungekochten Churprinzen-Wasser hinzugefügten Reagentien zeigten sich wirksam:

1) Das *neutrale essigsaure Bleioxyd.* Es brachte dessen Lösung einen bedeutenden, ganz weissen Niederschlag hervor, von welchem sich ein Antheil in Salpetersäure mit schwachem Brausen auflöste.

2) *Barytwasser* und *salpetersaurer Baryt* gaben sogleich bei dem Hinzugiessen eine starke Trübung. Auch von diesen Niederschlägen löste sich etwas in Salpetersäure wieder auf.

3) Die Lösung des salpetersauren Silbers gab eine ziemlich starke, rein weisse Trübung, welche im Lichte nicht rothbraun, sondern schwarz wurde, mithin auf Chlor und nicht auf Pyrrhin deutete.

4) Nach hinzugesetzter Lösung von *kleesaurem Ammoniak* erfolgte nach 25 Sec. eine schwache Trübung, die jedoch noch etwas zunahm.

Andere Reagentien, wie Aetzammoniak, eisenblausaures Kali, hydrochlorsaure Platin- und Iridlösung, Alkohol, Gallusinfusum, u. d. m. liessen das frische Wasser, wegen des hohen Grades der Ausdehnung mancher Substanzen, die im concentrirten Wasser später entdeckt wurden, unverändert.

d) Versuche auf den *Gasgehalt* des Wassers gaben, in qualitativer und quantitativer Hinsicht, nachfolgende Resultate:

1) Die Auskochung von 50 Par. Cubikzoll in einem zu solchen Untersuchungen eingerichteten, ganz mit dem Wasser gefüllten gläsernen Entbindungskolben gab 1,59 Cub. Zoll eines Gases, welches 0,48 Cub. Zoll kohlensaures Gas an Barytwasser abtrat. Die rückständige Menge von 1,11 Cub. Zoll zeigte sich bei der eudiometrischen Prüfung als Atmosphärgas aus 20,9 Maasprocent Sauerstoffgas und 79,1 Stickgas zusammengesetzt. Bei dieser Kochung hatte sich das Wasser klar erhalten, und gab mit einigen Reagentien behandelt dieselben Resultate wie vor dem Auskochen.

2) Um den gefundenen Gasgehalt durch einen Versuch im Grössern zu verificiren, wurde ein gut verzinnter kupferner Siedekolben von genau 11 Dresdner Kannen = 501,93 Par. Cub. Zoll in der Grube selbst mit dem Quellwasser gefüllt.

Da die geringe Menge der gasförmigen Kohlensäure des durch die Kochung ausgetriebenen Gases bereits durch den Versuch 1, bestimmt war, so wurde das durch diesen Siedeversuch im Grössern ausgetriebene Gas sogleich in mehreren kleinen, mit Barytwasser gefüllten Glasflaschen aufgefangen. Die bei der Erhitzung des Wassers bis zum Sieden und während des ersten Aufwallens austretende Gasportion trübte das Barytwasser nicht, und nur die später folgenden Gasblasen bewirkten eine gegen das Ende des Siedens immer zunehmende Trübung. Nach einem 12 Minuten lang fortgesetzten Sieden erfolgte keine Gasentwickelung mehr. Die Beobachtung des schwerern Austretens der Kohlensäure deutete darauf sehr bestimmt hin, dass dieselbe an höchst geringe Spuren von basischen Substanzen als Natron, Kalk und Talk, in dem Wasser gebunden war. Das gesammelte Gas maass bei dem Barometerstande von 26,"10,"'7 und bei der Temperatur des Sperrwassers von 10° + R. 11,13 Par. Cubik Zoll, welche durch das Phosphoreudiometer geprüft sich als ein Gemenge von 2,33 Cub. Zoll Sauerstoffgas und 8,80 Stickgas zeigten. So gab denn dieser grössere Versuch ein dem ersten sehr nahe kommendes Resultat, und ich erlaube mir hier noch einige Bemerkungen, den Sauerstoffgehalt des durch Sieden ausgetriebenen Gases betreffend, zu welchen mir die von mir seit geraumer Zeit mit Quellwässern der hiesigen Umgegend, so wie mit Atmosphärwässern angestellten Versuche Veranlassung gaben.

Die Atmosphärwässer gaben mir durchschnittlich ein 30,5 Sauerstoff haltendes Atmosphärgas; die Quellwässer, zumal wenn sie kleine Spuren von freier Kohlensäure enthalten, ein solches mit 45—46 pro. C. Sauerstoffgas. Sehr selten fällt dieser bei den Quellwässern ohne Kohlensäure unter 30 p. Ct. herab. Nehmen wir nun an, dass sich die Quellen durch eindringende Atmosphärwässer bilden, so müssen sich bei ihrem Durchdringen durch die Erdrinde bald Veranlassungen, ihnen Sauerstoff zu geben, bald zu nehmen, vorfinden. Bei dem Churprinzen-Wasser scheint das Letztere der Fall zu sein. Diese Annahme erhält dadurch Bestätigung, dass der Quell dieses Wassers nach Hrn. Prof. Reich's Beobachtung oft kleine Stücke eines rothes Eisenoxyd führenden Gesteins ausstösst.

Bei den Gasversuchen habe ich noch zu bemerken, dass

in dem entwickelten Gase nie eine Spur von Schwefelhydrogen zu finden war.

e) Bei der fortgesetzten Untersuchung des Churprinzen-Wassers auf dessen salzige Bestandtheile in qualitativer Hinsicht ergab sich folgendes: 5 Pfd. des Wassers wurden in einer Glasretorte zum Abdampfen durch gelindes Sieden eingesetzt. Als sich dieses Quantum bis etwa auf die Hälfte vermindert hatte, bemerkte ich eine schwache Trübung desselben, welche das Niederfallen erdiger Theile verrieth. Da mir bekannt ist, dass dergleichen Sedimente bei fortgesetzter Eindampfung sich zum Theil sehr fest an das Glas ansetzen, und dann schwierig aus einer Retorte herauszubringen sind, so unterbrach ich die Abdampfung, und brachte das sehr schwach getrübte Wasser in eine gläserne Abdampfschaale. Bei der Prüfung desselben mit Curcumapapier und Kohlaufguss zeigte sich nun erst bei dieser Concentration eine Bräunung des erstern und eine Grünfärbung des letztern, wodurch sich der Gehalt eines Alkalis, wahrscheinlich eines basisch kohlensauren, verrieth. Bei fortgesetzter Abdampfung im Sandbade verschwand die allgemeine Trübung und es bildeten sich, als sich die Flüssigkeit bis auf 2 bis 3 Unzen vermindert hatte: 1) ein weisser Salzrand am Innern der Schaale über der Flüssigkeit; 2) voluminöse, fast gallertartige Flocken, und später ein schwaches krystallinisches Häutchen. Das Liquidum nahm nun eine etwas gelbliche Farbe, welche von einer organischen Substanz herzurühren schien, an. Nach völliger Eindampfung rieb ich die ganze erdige Salzmasse mit wenig kaltem Wasser auf, und filtrirte sie. Der Rückstand auf dem Filter gab mit siedendem Wasser behandelt keinen Gyps zu erkennen. Er löste sich in dünner Hydrochlorsäure leicht und mit *Aufbrausen*, bis auf einige gelbliche Flocken auf, welche noch feucht von dem Filter abgestrichen und auf einem Platinschälchen getrocknet, und gelinde geglühet wurden. Sie schrumpften dabei bis auf einige kleine weisse Körnchen zusammen, welche sich ganz als *Kieselerde* verhielten. Es bestand mithin der in Säure unauflösliche Rückstand in Kieselerde durch irgend einen *organischen Stoff*, (ob sogenannter Extractivstoff? oder Humussäure? Quellsäure oder Bitumen? konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden) gefärbt. Die Auflösung in Hydrochlorsäure, wurde, da sie etwas freie Säure

enthielt, zuerst bis zur Trockne eingedampft und wieder in Wasser gelöst. Sie gab mit oxalsaurem Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von oxalsaurem *Kalk*. Ein anderer Theil dieser Lösung gab mit Aetzammoniak versetzt, einen ebenfalls ziemlich starken Niederschlag, welcher völlig wieder in zugesetzter concentrirter Salmiaklösung verschwand, und sich mithin als *Talkerde* frei von Thonerde verhielt. Der dritte Antheil der hydrochlorsauren farblosen Solution wurde verdünnt mit eisenblausaurem Kali versetzt ganz schwach noch durchsichtig blau, und zeigte daher eine Spur von *Eisenoxyd* an.

Die von dem ersten Rückstande nach der Eindampfung abfiltrirte Salzlösung wurde in mehrere kleine Portionen getheilt, und jede derselben mit verschiedenen Reagentien behandelt. Sie bräunte sehr stark das Curcumapapier. Ein Theil derselben wurde tropfenweise mit Hydrochlorsäure versetzt, brauste dabei stark auf, und gab neutralisirt weder mit Platin noch mit Jridsolution, selbst nach längerm Stehen und Versetzen mit Alkohol, einen Niederschlag. Es erfolgte ebenfalls keine Bildung von saurem weinsteinsauren Kali, als ich einer andern Portion der Salzlösung Weinsteinsäure im Uebermaass zusetzte. Ich war also berechtigt, das in der Lösung enthaltene Alkali für *basisch kohlensaures Natron* zu erklären. Ein dritter Theil der Salzlösung wurde mit Salpetersäure neutralisirt, und die gebildete neutrale Lösung gab sowohl mit salpetersaurem Baryt, als auch mit salpetersaurem Silberoxyd reichliche Niederschläge, und zwar gab der erste schwefelsauren Baryt, und das zweite ein Gemenge von hydrochlorsaurem und schwefelsauren Silberoxyd. Letztgenannter Niederschlag schwärzte sich völlig im Lichte. Die beiden Filtrate von den Niederschlägen dampfte ich ein, und liess das erhaltene Salz mit etwas reiner Kohle verpuffen. Das hievon erhaltene Residuum verhielt sich ganz wie basisch kohlensaures Natron, und so wurden durch die zweite Reihe der Versuche, *basisch kohlensaures*, *schwefelsaures* und *hydrochlorsaures Natron*, als nach dem Eindampfen des Wassers verbliebene lösliche Salze angezeigt. Noch habe ich zu bemerken, dass sich bei der oben angeführten Sättigung der Salzlauge mit Hydrochlorsäure und bei der Eindampfung der Solution einige kaum merkliche Flöckchen von *Kieselerde* noch absetzten. Was daher den geringen Kiesel-

gehalt des Churprinzen-Wassers anbetraf, so glaube ich, dass dieser sich nicht als Natronsilicat, sondern nur höchst fein zertheilt in dem Wasser vorfindet; denn wäre ersteres der Fall, so hätte sich wohl sämmtliche Kieselerde bei der Eindampfung aufgelöst erhalten. Sie war aber, wie wir oben gesehen haben, grösstentheils in dem nicht im Wasser löslichen Rückstande enthalten, und wahrscheinlich hatte sich zuerst bei der Concentration der Salzlauge eine Spur Kiesel in dem Natron aufgelöst. Anderweitige Bestandtheile, als Lithion, Manganoxyd, phosphorsaures Natron oder salpetersaures Kali, welche ich in einigen Quellen der hiesigen Umgegend gefunden habe, konnten in dem Churprinzen-Wasser nicht entdeckt werden. Alle die verschiedenen Prüfungen gaben an, dass dieses Wasser enthalte:

a) ein wenig *Kohlensäure*, welche sich durch das Sieden von der geringen Menge in derselben aufgelösten kohlensauern Kalk- und Talkerde getrennt hatte. Vielleicht befanden sich diese Erden auch wohl als Tripelsalze, nämlich als kohlensaures Kalk- und Talknatron im Wasser gelöst, und wurden durch das Sieden zerlegt;

b) ein Gehalt von *Stickstoff- und Sauerstoffgas* in etwas geringerer Menge als gewöhnlich, so wie von minderm Sauerstoffgehalt;

c) *basisch kohlensaures Natron;*

d) *schwefelsaures Natron;*

e) *hydrochlorsaures Natron* (Chlornatrium);

f) *kohlensaure neutrale Kalkerde* und dergleichen;

g) *kohlensaure Talkerde*, welche im Wasser entweder durch Kohlensäure allein, oder wahrscheinlicher durch kohlensaures Natron aufgelöst waren;

h) eine unbedeutende Spur von *Eisenoxyd*, welches wahrscheinlich als Oxydul vor dem Eindampfen in dem Wasser enthalten war;

i) eine dergleichen Spur von einem bräunlichen *organischen Stoffe.*

Es wurde nun endlich nach Anleitung der Beobachtungen bei den qualitativen Prüfungen noch eine quantitative Analyse mit 20 Pfd. Leipz. G. = 456,30 Par. Cub. Zoll auf die sal-

zigen Bestandtheile des Churprinzen-Wassers vorgenommen. Der Gang derselben bestand:

a) in der Eindampfung des Wassers, zuerst in einer verzinnten Blase, ferner auf mehreren porzellainenen Abdampfschaalen, und zuletzt bis zur Trockne in einer tarirten leichten gläsernen, versteht sich mit steter Nachspülung der Abdampfgefässe mit heissem destillirten Wasser.

b) Der völlig entwässerte salzig erdige Rückstand wog 113,05 Gran.

c) Er wurde mit siedendem Wasser aufgeweicht, filtrirt und ausgesüsst. Der im Wasser unlösliche Rückstand wog völlig ofentrocken 8,25 Gran.

d) Letzterer wurde in Salpetersäure von 1,250 spez. Gew. aufgelöst; die Auflösung filtrirt, und das Residuum ausgesüsst, getrocknet, ausgeglühet und gewogen. Es gab nach Zerstörung der obengenannten organischen Substanz 2,10 Gr. Kieselerde. Die eine Hälfte der salpetersauren Solution wurde durch oxalsaures Ammoniak und die zweite durch Aetzammoniak gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde ofentrocken und das Talkhydrat nach dem Ausglühen gewogen, und nach den erhaltenen Gewichten berechnet, wie viel die beiden Erden an Kohlensäure, als neutral genommen, enthalten hatten. Es ergaben sich 3,90 Gran kohlensaurer Kalk, und 2,25 Gran kohlensaurer Talk. Auf die unbedeutende Spur von Eisenoxyd wurde nicht Rücksicht genommen.

e) Die von *c)* erhaltene Salzlösung wurde sorgfältig mit Salpetersäure von oben angegebenem spez. Gew. neutralisirt, und nach dem Gewicht der verbrauchten Säure wurde die Menge des in der Lösung enthalten gewesenen basisch kohlensauren Natrons berechnet. Sie betrug 35,15 Gran.

f) Die neutrale Lösung wurde in zwei Hälften abgetheilt. Aus der erstern wurde die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt, und vermöge des Gewichtes desselben im entwässerten Zustande wurde die Menge des wasserfreien schwefelsauren Natrons berechnet.

Die Rechnung gab 40,17 Gran desselben, als das Doppelte der gefällten Lösung.

g) Endlich wurde die andere Hälfte der neutralen Lösung von *e)*, mit 200 Theilen siedendem Wasser versetzt, sogleich

mit salpetersaurem Silber gefällt, filtrirt und zu wiederholten Malen zur Entfernung jeder Spur von schwefelsaurem Silber mit siedendem Wasser edulcorirt. Das Gewicht des entwässerten Chlorsilbers gab durch die Berechnung 28,25 Gran Kochsalz, welche in 20 Pfd. Wasser enthalten gewesen waren, an. Auf die höchst unbedeutende Menge von Kieselerde, welche sich bei der Sättigung *e)* allmälig absetzte, wurde, da sie durchaus unwägbar schien, nicht Rücksicht genommen.

Zusammenstellung sämmtlicher Bestandtheile des Churprinzen-Wassers in 20 Pfd. Leipzig. Gew.

a) An Gasen.

Kohlensaures Gas durch Kochen ausgeschieden	4,37 P. Cub. Zoll.
Atmosphärgas - - - - - -	10,13 - - -

b) An salzig-erdigen Bestandtheilen:

schwefelsaures Natron - -	40,17 Gran
kohlensaures Natron - -	35,15 -
hydrochlorsaures Natron - -	28,25 -
neutraler kohlensaurer Kalk -	8,90 -
desgleichen - - - Talk	2,25 -
Kieselerde - - - - - -	2,10 -
	111,82 -

Für das an 113,05 fehlende Gewicht sind noch zu berechnen
eine Spur im Natron aufgelöster Kiesel,
eine Spur von Eisenoxyd,
eine Spur von organischer Substanz,
welches auf das Pfd. Wasser 5,65 Gran salzig-erdiger Bestandtheile beträgt.

(Die Fortsetzung folgt.)

II.

Ueber das Vorkommen des Salmiaks in einigen Mineralien und im Kochsalz,

von

A. Vogel in München.

Chevallier und Bouis haben in verschiedenen Eisenoxyden so wie in einigen Thonsteinen Spuren von Ammoniak gefunden; auch ist durch Versuche von Chevallier nachgewiesen worden, dass sich beim Rosten des Eisens an feuchter

Luft etwas Ammoniak bildet, so wie diess nach Sprengel mit befeuchtetem Manganoxydul der Fall ist.

Da der Salmiak bisher vorzüglich nur in den vulkanischen Producten vom *Aetna*, *Vesuv*, von *Solfatara* und auf den *Liparischen* Inseln angetroffen wurde (auch fand ich ihn in einem vulkanischen eisenhaltigen Gerölle aus der *Auvergne*, dem *Rapillo*, welches ich der Güte des Herrn Ministerialraths von Kleinschrod, verdanke) so glaubte ich daraus den Schluss ziehen zu können, dass der Salmiak in den von noch thätigen oder bereits erloschenen Vulkanen sehr entfernten Mineralien nicht enthalten sei. Diese Vermuthung fand ich dadurch gewissermaassen bestätigt, dass ich in den Bohnenerzen aus den Eisenwerken des Herzogs von Leuchtenberg keine Spur davon entdecken konnte und eben so wenig in einem schwarzen Thoneisenstein von *Kressenberg* bei Traunstein, welcher in der Königl. Maximilians-Hütte zu *Bergen* verschmolzen wird. Das Wasser, welches sich aus dem eben genannten Thoneisenstein von *Kressenberg* durch Erhitzen in einer Retorte verflüchtiget, enthält wohl eine Spur von kohlensaurem Ammoniak, aber keinen Salmiak. Das kohlensaure Ammoniak befindet sich nur in der letzten Portion Wasser, welches in die Vorlage übergeht, wenn man den gröblich gepulverten Thoneisenstein in einer Retorte stark erhitzt. Obgleich das Wasser nicht gefärbt ist, und auch keinen empyreumatischen Geruch hat, so wäre es doch möglich, dass das kohlensaure Ammoniak erst durch Zersetzung der im Fossil enthaltenen Spuren organischer Ueberreste gebildet würde, und insofern dürfte auf das angegebene Resultat kein besonderer Werth zu legen sein. —

Herr Graf von Berchem hatte mir zwei Proben von Eisensteinen, welche bei seinen Gütern in Böhmen zur Gattirung des Eisens benutzt werden, zur Prüfung übergeben; er wünschte die Untersuchung dieser Stufen dessbalb, weil das daraus hervorgegangene Schmiedeeisen zuweilen rothbrüchig ausfiel. In einem derselben, was als eine braune Rinde auf der Lagerstätte den graulich weissen Stein umhüllt, fand ich auch wirklich eine geringe Menge Schwefel, welcher wahrscheinlich die Ursache der Rothbrüchigkeit des Eisens sein konnte. Als ich diesen schwefelhaltigen Eisenstein in einer Retorte erhitzte, um das Wasser daraus zu entfernen, dessen er eine grosse Menge

enthält, sublimirte sich zuletzt, nachdem alles Wasser in die Vorlage übergegangen war, ein weisser Anflug, welcher sich ganz wie Salmiak verhielt. In dem von der Rinde umgebenen grauen Eisenstein befand sich aber weder Salmiak noch Schwefel.

Dass in diesem Böhmischen Eisenoxyd Salmiak vorkömmt, lässt sich wohl daraus erklären, dass in Böhmen viele erloschene Vulkane vorhanden sind.

Vor einigen Jahren hatte ich, auf Veranlassung der hiesigen königl. General-Bergwerks- und Salinen-Administration ein Kochsalz aus Friedrichshall im Königreich Wirtemberg, in Bezug auf seine Reinheit zu untersuchen, bei welcher Gelegenheit ich eine Spur von Salmiak darin fand; es hatte sich nämlich beim Erhitzen des Salzes in einer Retorte im Hals derselben ein sublimirter Anflug gebildet, welcher sich wie Salmiak verhielt; ich nahm aber damals weiter keine Notiz davon und glaubte die Gegenwart dieses Ammoniak-Salzes dem Zufall beimessen zu dürfen. Als ich einige Zeit darauf, beim Erhitzen, eines in München ausgegebenen Salzes, welches wohl nicht aus dem Wirtemberg'schen sein konnte, diesen Anflug ebenfalls wahrnahm, schien es mir, dass die Gegenwart des Salmiaks wohl nicht dem Zufall zugeschrieben werden konnte. Um also hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, machte ich folgende Versuche: Zehn Unzen Kochsalz von der Rosenheimer Saline wurden getrocknet und sehr fein gerieben, alsdann in einer Retorte bis zum Schmelzen des Glases erhitzt; es gingen einige Tropfen Salzsäure, welche Säure von der Zersetzung des im Salze enthaltenen Chlor-Magnesiums herrührte, dann aber ein weisser Anflug über, welcher sich in dem Hals der Retorte ansetzte. Mit concentrirter Platinauflösung entstand in dem weissen Anfluge ein gelber Niederschlag, durch Kali wurde aus dem sublimirten Salze Ammoniak entwickelt und mit Silbersalz entstand ein in Salpetersäure unauflöslicher weisser Niederschlag, welcher an der Sonne schnell schwarz wurde; kurz der Anflug verhielt sich wie Salmiak.

Einen ähnlichen Versuch stellte ich mit dem weissen Steinsalz aus Hall in Tyrol an, indem ich 10 Unzen desselben fein gerieben und bei + 80° R. getrocknet in einer Glasretorte über Kohlenfeuer langsam erwärmte. Anfangs gingen in die Vor-

lage einige Tropfen einer sehr sauren Flüssigkeit über, welche sich ganz wie Hydrochlorsäure verhielt und wohl nur wie oben von der theilweisen Zersetzung des im Steinsalz enthaltenen Chlormagnesiums herrührte, dann setzte sich ein weisser Anflug ab, welcher bei verstärkter Hitze immer höher getrieben wurde und sich zuletzt im Halse der Retorte sammelte; der Hals der Retorte wurde abgeschnitten, um den Anflug näher zu untersuchen; durch Erwärmen mit der Weingeistlampe konnte er verflüchtiget werden und dann setzte er sich an den entferntern, kühlen Theil des Retortenhalses wieder an. In sehr wenig Wasser ist er auflöslich und mit Platinsalz giebt die concentrirte Auflösung einen gelben, mit salpetersaurem Silber aber einen weissen, in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag, welcher an der Sonne schwarz wird. Der Anflug mit Kalilauge benetzt, entwickelt Ammoniakgas durch den Geruch wahrnehmbar und wovon ein darüber gehaltenes Curcumapapier braun wurde, woraus sich hinreichend ergiebt, dass der Anflug Salmiak war.

Nachdem ich nun diese Versuche angestellt und gefunden hatte, dass in dem Kochsalz von Friedrichshall in Wirtemberg, so wie in dem Kochsalz von Rosenheim und in dem Steinsalz aus Hall in Tyrol, Salmiak enthalten sei, ersuchte ich unsere verehrten Collegen, Herrn Generaladministrator der Salinen Ritter von Wagner, mir auch Proben von Kochsalz aus den übrigen königl. Baierschen Salinen kommen zu lassen, was er mit grosser Bereitwilligkeit zu thun die Güte hatte, und so kam ich dann durch ihn bald in Besitz einer hinreichenden Menge Kochsalz, aus den Salinen Oeb und Kissingen im Untermainkreis, so wie aus der Saline Dürkheim im Rheinkreis.

Diese drei Salze wurden auf die eben angegebene Weise bei + 80° R. getrocknet, feingerieben und dann 10 Unzen davon in einer Retorte stark erhitzt.

Das Resultat war, dass sich bei jedem dieser Versuche ein weisser Anflug im Halse der Retorte ansetzte, welcher sich wie Salmiak verhielt, woraus ich mit Bestimmtheit schliessen konnte, dass in allen drei untersuchten Salzen, aus Kissingen, Oeb und Dürkheim, auch Salmiak enthalten sei.

Die Mutterlauge aus der Rosenheimer und Kissinger Soole, gaben mit der concentrirten Platinauflösung einen gelben Nie-

derschlag in bedeutender Menge und die concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure brachte darin nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag von Weinstein hervor. — Schon vor mehreren Jahren hatte ich angegeben, dass im Steinsalz sowie in den Soolen der Baierschen Salinen ein Kali-Salz vorhanden sei; ich glaubte jedoch nun, mich damals getäuscht zu haben, und vermuthete, dass der gelbe Platin-Niederschlag wohl zum Theil von dem in der Mutterlauge enthaltenen Salmiak herrühren könne, wodurch ich veranlasst wurde, die aus den beiden genannten Soolen durch Platinsalz erzeugten Niederschläge einer abermaligen Prüfung zu unterwerfen. Allein bei der nähern Untersuchung fand sich, dass der gelbe Niederschlag nur salzsaures Platin-Kali war und kein Ammoniak enthielt; auch entwickelte sich aus der so viel als möglich concentrirten noch heissen Mutterlauge, als sie auf Kalkpulver gegossen wurde, kein Ammoniak, woraus sich ergiebt, dass die Mutterlaugen der Salinen von Rosenheim und Kissingen keine sehr wahrnehmbare Spuren von Salmiak enthalten.

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor:

1) Dass in dem untersuchten Eisenoxyd aus Böhmen so wie in dem vulkanischen Gerölle aus der Auvergne Salmiak enthalten ist, ein Salz, welches in dem Thoneisenstein von Traunstein und in dem Bohnenerz aus dem Fürstenthum Eichstädt nicht angetroffen wird.

2) Dass das Kochsalz von Friedrichshall im Königreich Wirtemberg, das Steinsalz aus Hall in Tyrol, so wie das Kochsalz aus den königl. baierschen Salinen Rosenheim, Kissingen, Oeb und Dürkheim, gleich den vulkanischen Producten, bei der trocknen Destillation Salmiak, als sublimirter Anflug giebt.

3) Dass aber in der Mutterlauge der Soole von Rosenheim und Kissingen der Salmiak nicht wahrzunehmen ist, obgleich er in gewissen Fällen doch darin vorhanden sein könnte. —

III.

Ueber den Onkosin, eine neue Mineralspecies,

von

Prof. Dr. Fr. v. Kobell.

Dieses Mineral findet sich in derben, zum Theil rundlichen Massen in Dolomit eingewachsen, welcher mit kleinen Glimmerschuppen gemengt ist. Der Fundort des untersuchten Exemplars ist Possegen bei Jamsweg im Lungau im Salzburgischen.

Es ist dicht, von feinsplittrigem, unebnem und unvollkommen muschligem Bruche.

Die Farbe ist licht-apfelgrün, ins Graüliche und Bräunliche sich ziehend.

Schimmernd und wenig glänzend vom Fettglanz, durchscheinend.

Hart zwischen Steinsalz und Kalkspath.

Milde.

Specifisches Gewicht = 2,80 bei 13° R.

Vor dem Löthrohre bläht es sich auf und schmilzt leicht zu einem weissen, blasigen, glänzenden, etwas durchscheinenden Glase.

Im Kolben giebt es sehr wenig Wasser.

In Borax löst es sich langsam und vollkommen zu einem ungefärbten Glase auf.

Mit Phosphorsalz entwickelt es anfangs kleine Bläschen, bei gutem Feuer wird es langsam aber vollständig aufgelöst. Das Glas zeigt beim Abkühlen das den auflöslichen Silicaten eigenthümliche milchweisse Opalisiren. Das feine Pulver wird von concentrirter Salzsäure weder vor, noch nach dem Glühen oder Schmelzen merklich angegriffen.

Die Schwefelsäure zersetzt es unvollkommen.

Vor dem Gebläse bis zum Schmelzen erhitzt, erleidet es einen Gewichtsverlust von 4,6 p. C.

Die Analyse wurde auf zweierlei Art angestellt und einmal das Mineral mit dem Fünffachen von kohlensaurem Baryt, das andremal mit dem Vierfachen von kohlensaurem Kali aufgeschlossen.

Bei der Analyse mit kohlensaurem Baryt wurde, ausser dem Alkali, auch Kieselerde und Thonerde bestimmt. Der Baryt wurde

aus der Auflösung durch eine berechnete Menge von Schwefelsäure entfernt, dann die Thonerde durch Aetzammoniak gefällt, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, die Salzmasse geglüht, mit Wasser aufgelöst, mit Kalkmilch gekocht und filtrirt. Der Kalk wurde dann durch kohlensaures Ammoniak entfernt, die Flüssigkeit abgedampft, das Salz geglüht und zuletzt in ein schwefelsaures verwandelt und bestimmt. Es verrieth vor dem Löthrohre Spuren von Natrum, verhielt sich aber sonst wie schwefelsaures Kali.

Das Resultat der beiden Analysen war:

			Sauerstoffgehalt
Kieselerde	52,52	-	27,28
Thonerde	30,88	-	14,42
Talkerde	3,82	-	1,47
Eisenoxydul	0,80	-	0,18
Kali	6,38	-	1,08
Wasser*)	4,60	-	4,09
	99,00		

Wenn man die Mischung dieses Minerals mit ähnlichen vergleicht, so kommt sie der des Bildsteins oder Agalmatoliths am nächsten. Indessen ist das verschiedene Verhalten vor dem Löthrohre ein strenges Unterscheidungskennzeichen der beiden Mineralien. Ich habe die verschiedensten Agalmatolithe vor dem Löthrohre untersucht und sie sämmtlich unschmelzbar oder höchstens an den dünnsten Kanten verglasbar und auch sonst unveränderlich gefunden, während der Onkosin sich fast wie ein Zeolith verhält.

Dass die Talkerde nicht von einer Einmengung des begleitenden Dolomits herrühre, beweist hinlänglich die Abwesenheit des Kalkes in dem Mineral, denn die untersuchte Probe gab, nach Abscheidung der Thonerde durch Aetzammoniak, mit kleesaurem Ammoniak nicht einmal eine Trübung.

Auf das charakteristische Verhalten vor dem Löthrohre bezieht sich der gegebene Name, da ὄγκωσις *Anschwellen* und *Vergrössern des Volumens* bedeutet.

Was die Aufstellung einer chemischen Formel für dieses Mineral betrifft, so zeigen sich dabei dieselben Schwierigkeiten, wie beim Agalmatolith. Vielleicht ist ein Theil der Thonerde

*) Ein besonderer Versuch zeigte die Abwesenheit von Flussäure. —

als Hydrat von der Formel $\ddot{Al}\dot{H}_3$, wie ein Gibbsit, enthalten und dann passt für die übrige Mischung sehr nahe

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ka}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}_2 + 4\ \ddot{Al}\ddot{Si}_2$$

Will man aber das Kali nicht als vicarirend zur Talkerde und zum Eisenoxydul rechnen, so ergiebt sich die etwas complicirte Formel

$$2\ \dot{Ka}\ \ddot{Si}_2 + 3\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 10\ \ddot{Al}\ \ddot{Si} + 8\ \dot{H}$$

Beudant hat für ähnliche Mischungen ein Kalialuminat angenommen und giebt für den Agalmatolith die Formeln

$4\ A\ Si_4 + K\ A_4 + 3\ Aq$ und $5\ A\ Si_4 + KA_5 + 3\ Aq$.

Es scheint aber nicht, als liesse sich auf diese Weise die Mischung des Onkosins ungezwungen darstellen.

Wahrscheinlich gehört ein Theil des sogenannten *verhärteten Talkes* von Werner zu dieser Species.

IV.

Ueber den schillernden Asbest von Reichenstein in Schlesien,

von

Prof. Fr. von Kobell.

Dieser sogenannte Asbest zeichnet sich durch seinen starken metallähnlichen Perlmutterglanz aus, welcher den fasrigen Massen in gewissen Richtungen ein eigenthümliches Schillern gewährt. Das Mineral bildet dünnere oder dickere Lagen in Serpentin, von welchem es sehr gut abgesondert werden kann. Die Farbe ist olivenpistaziengrün.

Vor dem Löthrohre wird es nur in den feinsten Fasern ein wenig gerundet und brennt sich weiss. Schon durch diese Strengflüssigkeit ergiebt sich, dass das Mineral kein Asbest ist. Noch mehr unterscheidet es sich durch das Verhalten auf nassem Wege, indem es von concentrirter Salzsäure leicht und vollkommen zersetzt wird. Die Kieselerde bleibt dabei in der Form der Fasern mit seidenartigem Glanze zurück.

PAG

WA

GES

AVY

Die Analyse wurde auf folgende Weise angestellt.

25 Gran der reinsten Fasern wurden*) im Kolben mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Auflösung bis zur Trockne abgedampft und die Kieselerde, wie gewöhnlich, bestimmt.

Die Auflösung, zu einem schicklichen Volumen eingedampft, wurde im Kolben mit kohlensaurem Baryt behandelt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde gefällt wurde *a)* dieser Niederschlag wurde mit Schwefelsäure digerirt, filtrirt, das Eisenoxyd und die Thonerde durch Aetzammoniak gefällt, durch Kali geschieden und weiter bestimmt. Aus der von *a)* abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure entfernt, filtrirt, abgedampft und das Bittersalz ausgeglüht.

Eine eigne Portion von 33 Gran wurde vor dem Gebläse ausgeglüht, um den Wassergehalt zu bestimmen.

Die Analyse wurde auf die Weise wiederholt, dass aus der sauern Auflösung nach Abscheidung der Kieselerde, die Thonerde und das Eisenoxyd durch Neutralisiren mit doppelt kohlensaurem Natrum gefällt und weiter die Talkerde durch phosphorsaures Natrum und Ammoniak präcipitirt wurde.

Beide Analysen stimmten sehr wohl miteinander überein und gaben:

			Sauerstoffgehalt
Kieselerde	43,50	-	22,59
Talkerde	40,00	-	15,48
Eisenoxydul	2,08	-	0,47
Wasser	13,80	-	12,26
Thonerde	0,40	-	0,18
	99,78		

diese Mischung giebt die Formel

$\dot{M}g\ \dot{H}_3 + \dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2 = MAg_3 + {}^3M\ Si_2$ und steht daher in der Mitte zwischen Serpentin $= MAq_2 + 2M Si_2$ und Schillerspath $= MAq_4 + 4M\}\ Si_2$.

Ich glaube daher, dass dieser sogenannte Asbest eine eigene Mineralspecies bildet, wenn unsere gegenwärtigen Ansichten von Serpentin und Schillerspath die richtigen sind, wie nach den Analysen von Lychnell und Köhler nicht zu bezweifeln.

*) Die Probe wurde vor dem Wägen einige Zeit einer mässigen Wärme ausgesetzt, um das hygroskopische Wasser zu entfernen.

Vegetabilische Chemie.

I.

Die Benutzung der Hefen von der Zubereitung der Stärkzuckerweine zu einer neuen Weinbereitung,

vom

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

Die Zubereitung der Stärkzuckerweine nach den von mir gegebenen Vorschriften darf ich nun wohl als ausgeführt betrachten, und mehrere Unternehmer dieser Weinfabrikation in Sachsen sind auch dieses Jahr mit derselben beschäftigt. Unter diesen nenne ich Hrn. J. S. Lindner auf der neuen Sorge bei Freiberg, welcher den sächsischen Eimer (bis jetzt nur eine Sorte rothen) zu 6 Thlr. 4 Gr. exclus. des Gefässes verkauft. Den grössten Theil meiner praktischen Erfahrungen dieses Geschäft betreffend finden die Leser in *Erdmann. Journ. für technische und ökonomische Chemie* Bd. I. S. 381. Bd. 3. S. 397, und sämmtliche zusammen gestellt und für die Praxis behandelt in den *Mittheilungen des Industrievereins für das Königreich Sachsen.* 1833. 5te Lieferung.

Man ersieht aus allen diesen Schriften, dass die Gährung des Stärkzuckers durch Zusatz von zerriebenen Früchten nur in den Monaten, wenn diese zu haben sind, nämlich hier in Freiberg Ende Junius und während des Monats Julius erfolgen kann. Neu angestellte Versuche haben mich indessen belehrt, *dass die Hefen der vorjährigen Weingährung* etwa zu Anfang des Monats März wieder *von Neuem als Gährungsmittel* zur Umänderung der Stärkzuckersolution in *Wein können gebraucht werden.* Hieraus ergiebt sich für die Weinfabri-

kanten der doppelte Vortheil, dass sie 1) schon früher im Jahre einen Theil Stärkzuckerwein ansetzen, und 2) einen Theil der Ausgabe für Früchte ersparen können. Da aber zu dieser Jahreszeit die Atmosphäre noch nicht den Grad der Temperatur, welcher zur Vergährung des Stärkzuckers nöthig ist, erreicht, so muss man die Flüssigkeit in einem geheizten Zimmer gähren lassen.

Der Hauptversuch auf welchen ich vorstehenden Vorschlag gründe ist folgender:

Am 3ten März wurde ein vorjähriger Eimer rother Wein aus 72 Pfd. Stärkzuckersyrup = 30 Dresd. Kannen, 42 Kannen Wasser, 5 Pfd. entstielter Johannisbeeren, 5 Pfd. dergleichen süsser Kirschen und 3 Pfd. Heidelbeeren vorschriftsmässig bereitet, abgezogen. Der Rest von feinen Fruchthefentheilen, welcher die Nachgährung von Ende August 1833 bis Anfang März unterhalten hatte, wurde in einen tarirten Spitzbeutel von Zwillig gegossen und noch etwas klarer Wein abfiltrirt. Die rückständigen feinen röthlichen Hefentheile wogen noch feucht 6 Pfd. 1 Loth, mithin noch nicht ganz die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Früchte.

Von diesen noch feuchten Hefen nahm ich nun 2 Pfd. und vermengte sie mit 10 Dresd. Kannen der wie oben angegeben gemischten Stärkzuckerlösung in 30° R. lauem Wasser.

Die zu vergährende Flüssigkeit wurde in einer grossen Glasflasche, welche mit einem Stöpsel, aus welchem ein gläsernes Entbindungsrohr in eine kleine Wanne mit Wasser geleitet wurde, versehen war, der Gährung übergeben. Sie musste in einem täglich geheizten Zimmer vor sich gehen und das Thermometer zeigte in der Nähe des Apparats abwechselnd 14 bis 21, 5° + R. Schon am zweiten Tage fing eine mässige Gährung an, welche sehr gut durch das Glas und vermöge der austretenden Gasblasen zu beobachten war, wurde am 3ten Tage noch etwas lebhafter, und dauerte bis zum 5ten April ziemlich auf gleiche Weise fort. Wenn sich nämlich in der Nacht die Temperatur der Zimmerluft bis auf 14 bis 16° + herabgestimmt hatte, kamen nur einzelne kleine Gasblasen zum Vorschein. So wie die Wärme zunahm vermehrte sich auch die Gasentbindung. Vom 5ten April bis zum 23sten verminderte sich die Gährung immer mehr, und nachdem in den Ta-

gen vom 20sten bis zum 23sten nur in den Mittags – und Nachmittagsstunden einzelne ganz kleine Gasbläschen noch aufstiegen, nahm ich den Apparat aus einander. Die Hauptgährung hatte mithin 51 Tage gedauert. Der klare Wein wurde grösstentheils abgegossen und nur der Rest abfiltrirt. Er maass noch $9\frac{3}{4}$ Kannen. Die Farbe des Weines war gelblich braun wie die des Madeiraweines. Der Geschmack war noch etwas süsslich; auch moussirte er bei dem Ausgiessen noch ein wenig; ein Kennzeichen dass derselbe durch die Nachgährung noch etwas hätte verbessert und entsüsst werden können. Die Untersuchung desselben auf Alkohol gab 11,2 p. C. Da nun meine gewöhnlichen Stärkzuckerweine, welche die gehörige Nachgährung erhalten haben, 12,5 bis 13,9 Alkoholgehalt zeigen, so wird auch durch diesen etwas geringern Gehalt des neuen Fabrikats bestätigt, dass die Gährung noch nicht ganz vollendet war. Auf jeden Fall aber ergab sich aus vorhergehendem Versuche das Resultat, dass man die Hefen des abgegohrenen Weines zum Ansatze eines neu zu bereitenden wird verwenden können. Der rothe Farbestoff der Früchte ist indessen bei der ersten Gährung extrahirt.

II.

Ueber den Gerbstoff so wie über die Gallus-, Pyrogallus-, Ellag- und Metagallussäure,

von

J. Pelouze.

(Annal. de Chim. et de phys. Déc. 1833. p. 337.)

Es giebt vielleicht keine organische Substanz, über welche so viele Untersuchungen angestellt worden sind, als über den Gerbstoff, und doch lässt die Kenntniss dieses Körpers noch heute sehr vieles zu wünschen übrig.

Es würde zu weit führen, wenn wir die verschiedenen Meinungen, welche nach und nach über die Natur dieses Körpers aufgestellt worden sind, die mehr oder weniger complicirten, aber immer mangelhaften Darstellungsmethoden, und die oft sich widersprechenden Eigenschaften, welche man ihm wegen seines unreinen Zustandes beilegen musste, aufführen wollten.

Ich will also sogleich mit der Beschreibung der Art, wie ich den Gerbstoff erhalten, beginnen.

Ich bediene mich hierzu eines sehr einfachen Apparats, wie ihn Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das Bittermandelöl (*Ann. de Ph. et de Chim. t.* XLIV.) beschrieben haben. Er besteht in einer langen, engen Einsatzröhre (*allonge*) welche auf einer Carafine befestigt ist und am obern Ende durch einen Glasstöpsel verschlossen wird.

In das untere Ende der Röhre (*la douille de l'allonge*) bringt man zuerst einen baumwollnen Docht und darüber fein gepülverte Galläpfel. Dieses Pulver wird etwas zusammengepresst und wenn dann die Röhre halb damit gefüllt ist, so wird in den übrigen Raum käuflicher Schwefeläther gegossen. Der Apparat wird lose verkorkt und stehen gelassen. Den andern Tag sieht man in der Carafine zwei deutliche Lagen von Flüssigkeit; die eine, welche oben auf schwimmt ist sehr leicht flüssig, die untere ist viel dichter, etwas schwachgelb gefärbt, und von syrupartigem Ansehen. Man fährt so lange fort das Galläpfelpulver mit Schwefeläther auszuziehen, bis man findet dass die untere Flüssigkeit nicht mehr merklich an Volumen zunimmt. Die beiden Flüssigkeiten werden dann in einen Trichter gegossen, welchen man unten mit dem Finger zuhält; man wartet einige Augenblicke bis die Flüssigkeiten sich wieder getrennt haben, und lässt dann die untere schwere in eine Schale laufen, und behält die andere zurück, um durch Destillation den Aether daraus zu gewinnen, welcher den Hauptbestandtheil davon ausmacht. Die schwere Flüssigkeit wird mehrmals mit reinem Schwefeläther gewaschen und dann in einen Trockenapparat oder unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Es entwickeln sich starke Dämpfe von Schwefeläther und etwas Wasserdampf; die Substanz nimmt bedeutend an Volumen zu, und hinterlässt einen schwammigen fast krystallinischen, sehr glänzenden, oft farblosen, häufig aber schwach gelb gefärbten Rückstand. Es ist dies reines Tannin von stark zusammenziehendem, aber nicht bitterm Geschmack.

Die leichte obenaufschwimmende Flüssigkeit habe ich nur wenig untersucht, und ich begnügte mich zu finden, dass sie hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Tannin bestand; überdies enthält sie auch noch unbestimmte Substanzen.

100 Thl. Galläpfel geben nach dem so eben beschriebenen Verfahren 35 bis 40 Thle Tannin, und zwar immer reines. Wendet man hingegen andere Darstellungsmethoden an, so erleidet das Tannin durch die verschiedenen zur Ausziehung angewendeten Flüssigkeiten immer eine grössere oder geringere Zersetzung, denn es ist einer der am leichtesten zersetzbaren Körper die man kennt, und übrigens kommt er in den Pflanzen immer mit Farbstoffen verbunden vor, welche sich sehr schwer, vielleicht auch gar nicht von ihm trennen lassen, wenn sie einmal in die Auflösung des Gerbstoffes mit eingegangen sind. Durch das oben angegebene Verfahren wird aber dieses vermieden, weil ich weder Säuren noch Alkalien zur Auflösung anwende, noch auch mich eines Galläpfel-Auszuges bediene.

Ich muss hier gelegentlich den Einfluss erwähnen, den die Gestalt der Gefässe auf gewisse chemische Resultate ausüben kann, wenn man gleich dieselben Agentien und diese in derselben Menge dabei anwendet. So z. B. war es nie möglich das Tannin durch Behandlung des Galläpfelpulvers in gewöhnlichen Gefässen zu erhalten. Die schwere Flüssigkeit von der ich gesprochen habe, würde immer mit dem Pulver gemengt bleiben und liesse sich auch durch Decantiren nicht von ihm trennen.

Nimmt man statt wasserhaltigen Aethers wasserfreien, und gut getrocknetes Galläpfelpulver, so erhält man kein Tannin. Rührt man ferner getrocknetes Tannin in über Chlorcalcium destillirten Aether, so löst sich nur wenig darin auf und das übrige schlägt sich in Pulverform nieder; nimmt man dagegen wasserhaltigen Aether, so erhält man nach einigen Augenblicken eine sehr starke Auflösung, welche der schweren Flüssigkeit am Boden der Caraffne, bei der Bereitung des Tannins, sehr ähnlich sieht. Nach diesen verschiedenen Beobachtungen kann man nun folgende Theorie über die Darstellung des reinen Tannins aufstellen.

Von allen Bestandtheilen der Galläpfel ist das Tannin derjenige, der sich am meisten in Wasser löst und die grösste Verwandtschaft zu diesem Körper besitzt. Bringt man also sehr fein gepülverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so entreisst das Tannin dem Aether das Wasser, bildet

mit diesem und mit einem geringen Antheil Aether einen sehr dichten Syrup, welcher nach und nach durch die obern Schichten Aether, welche hier so zu sagen als Stämpel wirken, aus der Röhre in die Carafine gedrängt wird. Merkwürdig ist es, aber doch erklärlich, dass dabei die Flüssigkeiten kaum gefärbt sind, und wenn man das rückständige Galläpfelpulver mit destillirtem Wasser behandelt, eine braunrothe Flüssigkeit ausgezogen wird, welche alle Farbestoffe der Galläpfel aufgelöst enthält.

Das Tannin ist im reinen Zustande geruch- und farblos, und besitzt in hohem Grade einen zusammenziehenden Geschmack; es ist in beträchtlicher Menge in Wasser auflöslich, und die Auflösung röthet das blaue Lacmus. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallsolutionen Niederschläge, welche wahre gerbstoffsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze sind von keiner Einwirkung, die Eisenoxydsalze aber bringen starke dunkelblaue Niederschläge hervor.

Das Tannin löst sich in Alcohol und Aether, aber viel weniger als in Wasser und um so weniger, je wasserfreier die genannten Flüssigkeiten sind.

Zum Krystallisiren konnte ich es nicht bringen, obgleich ich eine Menge Auflösungsmittel anwandte und mir alle mögliche Mühe gab. Unter dem Microscop betrachtet zeigt es ein vollkommen homogenes Ansehen; auf einem Platinbleche verbrennt es ohne Rückstand.

Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure bewirken in den concentrirten Tanninauflösungen einen starken weissen Niederschlag; dies ist nicht der Fall mit Oxalsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und seleniger Säure. Schwefligsaures Gas giebt ebenfalls keinen Niederschlag.

Erhitzt man Tannin mit Salpetersäure, so wird es rasch zersetzt; es entwickeln sich röthliche Dämpfe und viel Oxalsäure krystallisirt heraus.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narcotin und Morphin geben mit den Tanninauflösungen weisse Niederschläge, welche sich sehr wenig in Wasser, aber sehr gut in Essigsäure lösen.

Nach Wittstock werden die Morphinsalze, wenn sie ganz frei von Narcotinsalzen sind, von Galläpfelinfusion nicht gefällt; ich habe mich aber oft überzeugt, dass, wenn diese Infusion frisch bereitet ist, sie, so wie das Tannin selbst, die vollkommen reinen Morphinsalze fällt, was nicht der Fall ist, wenn dieselbe lange gestanden hat.

Ohne Zweifel rührt dies von der in der Flüssigkeit sich bildenden Gallussäure her; wenigstens habe ich bestätigt gefunden, dass eine kalte Auflösung von Gallussäure den Niederschlag, welchen die Morphinsalze mit Tannin oder Galläpfelinfusion geben, mit Leichtigkeit auflöst.

Tannin, in eine überschüssige Gelatinauflösung gegossen, bildet einen weissen, undurchsichtigen, *in der überstehenden Flüssigkeit, besonders wenn diese warm ist, löslichen* Niederschlag; herrscht hingegen das Tannin vor, so sammelt sich der Niederschlag, statt sich beim Erhitzen zu lösen, in Gestalt einer graulichen und sehr elastischen Haut an. In beiden Fällen färbt die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Ich dachte, dass die grosse Unlöslichkeit des Niederschlags aus Tannin und Gelatin mir ein Mittel zur Erkennung der Reinheit des Tannins und der Gegenwart oder Abwesenheit der Gallussäure in diesem Körper, an die Hand geben würde. Da aber diese Unlöslichkeit doch nicht gross genug war, so musste ich mich eines andern Mittels bedienen, welches mir auch vollkommen glückte. Diess bestehet nämlich darin, dass man das zu untersuchende Tannin einige Stunden lang mit einem durch Aetzkalk enthaarten Stück Haut (wie sie in die Lohgruben gebracht wird) in Berührung lässt. Von Zeit zu Zeit wird umgerührt und dann filtrirt.

Ist das Tannin rein, so wird es ganz von der Haut absorbirt; das Wasser, worin es gelöst war, zeigt dann nicht mehr die mindeste Färbung mit Eisenoxydsalzen, es ist ohne Geschmack und hinterlässt beim Abdampfen keinen Rückstand. Ist hingegen das Tannin durch Gallussäure verunreinigt, so wird selbst noch bei einem Gehalte von 4 bis $^5/_{1000}$ seines Gewichts die Flüssigkeit durch Eisenoxydsalze deutlich gefärbt. Es ist diess das beste Verfahren, und vielleicht bis jetzt auch das einzige, das wir kennen, um das Tannin auf einen Gehalt an Gallussäure zu prüfen.

Dieser Versuch ist übrigens interessant, da er uns zeigt, dass eine grosse Verschiedenheit zwischen dem Einfluss, den das Gelatin, und dem, den die Haut auf das Tannin ausübt, Statt findet. Hiernach können wir das Leder nicht als eine Verbindung von Gelatin und Tannin, aber als eine von Tannin und Hautsubstanz betrachten.

Eine Auflösung von Tannin, mit gallertartiger Thonerde umgerührt, wird rasch davon absorbirt, und bildet damit einen sehr unlöslichen Körper, denn die filtrirte Flüssigkeit bläuet die Eisenoxydsalze nicht; die Gallussäure besitzt aber diese Eigenschaft auch, und sie ist demnach nicht geeignet, die gegenseitige Reinheit der beiden Substanzen nachzuweisen.

Tannin, im Ofen bei 120° getrocknet und mit Hülfe des Liebigschen Apparats analysirt, gab folgende Resultate:

	Tannin.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	1,255	2,350	0,450
II.	0,629	1,173	0,248
III.	0,560	1,037	0,217
IV.	0,433	0,810	0,163

Dieses giebt nach Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	51,77	51,56	51,20	51,72
Wasserstoff	3,98	4,37	4,29	4,17
Sauerstoff	44,25	44,07	44,51	44,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Atomenverhältnisse wären nach diesen Analysen C_6, H_6, O_4, und diese geben folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,18
Wasserstoff	4,18
Sauerstoff	44,64
	100,00

Die Bestimmung der Sättigungscapacität des Tannins geschah durch Verbrennung von tanninsaurem Blei, welches durch Eingiessen von neutralem essigsaurem und salpetersaurem Blei in eine überschüssige Tanninauflösung, bereitet worden war. Hierbei bildet sich ein starker weisser Niederschlag, welcher gewaschen, bei 120° getrocknet und verbrannt das Atomengewicht des Tannins giebt:

I. 1,602 tanninsaures Blei mit essigsaurem Blei bereitet $\frac{3}{4}$ 0,549 Bleioxyd.

II. 0,808 desselben mit salpetersaurem Blei = 0,273 Oxyd.

I. Atomengewicht = 2672
II. idem = 2732

Ferner gab 1 Gramm gerbsaures Blei 1,205 Kohlensäure und 0,263 Wasser.

Aus der Formel C_{18} H_{18} O_{12} ergiebt sich für das Atomengewicht die Zahl 2688,204. Nehmen wir nun an, was auch höchst wahrscheinlich ist, dass das analysirte Salz neutral war, so bezeichnet diese Formel ein Atom Tannin. Uebrigens stimmt sie genau mit der Analyse des tanninsauren Eisenoxyds.

Berzelius hat schon für das Tannin dieselbe Formel und dieselbe Sättigungscapacität gefunden, als die, welche ich aus meinen Versuchen abgeleitet habe; er hatte aber erklärt, dass seine Versuche wiederholt werden müssten, um den Resultaten Glauben beimessen zu können, denn er war nicht allein über die Reinheit seines Tannins ungewiss, sondern auch seine Analysen stimmten nicht ganz mit einander, so dass er sie nicht für genau halten konnte.

1,073 gerbsaures Eisenoxyd, durch Eingiessen von schwefelsaurem Eisenoxyd in eine Auflösung von Tannin bereitet, wurde, nachdem es gewaschen und bei 120° getrocknet, zu wiederholten Malen mit Salpetersäure verbrannt. Der Rückstand von Eisenoxyd wurde geglüht und wog 0,129 Grammen; hieraus ergiebt sich die Zahl 7959, welche die mit 1 Atom Eisenoxyd verbundene Menge Gerbstoff ausdrückt.

Wenn 1 Atom Tannin = 2688,198 wiegt, so wiegen 3 Atome = $2688{,}198 \times 3 = 8064{,}594$, was der obigen Zahl 7959, welche wir durch Zersetzung des tanninsauren Eisenoxyds erhalten haben, sehr nahe kommt. Die Formel dieses Salzes ist also:

$$Fe_2\ O_3\ (C_{18}\ H_{18}\ O_{12})_3$$

Diese Zusammensetzung ist bemerkenswerth, da sie uns zeigt, dass das Tannin sich wie die bestimmtesten Säuren verhält, und bei der Verbindung mit den verschiedenen Oxyden die nämlichen Sättigungsgesetze befolgt.

Das tanninsaure Eisenoxyd bildet eigentlich die Basis der Tinte; denn ausserdem dass sich in den frischbereiteten Galläpfelinfusionen nur wenig Gallussäure befindet, zersetzt sich auch das gallussaure Eisen beim Kochen mit Wasser.

Das tanninsaure Antimonoxyd wird erhalten als ein weisser, gallertartiger, sehr unlöslicher Niederschlag; es besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das tanninsaure Eisen und wird durch die Formel $Sb_2\ O_3\ \overline{T}_3$ ausgedrückt.

Setzt man eine sehr verdünnte wässerige Tanninauflösung der Luft aus, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit, und setzt eine krystallinische, schwach graugefärbte Substanz ab, die grösstentheils aus Gallussäure besteht. Um diese Säure vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur die kochende Auflösung mit etwas thierischer Kohle zu behandeln.

Macht man den Versuch in einer graduirten Glasröhre und bei Zutritt von Sauerstoffgas, so wird letzteres langsam absorbirt und durch ein gleiches Volumen Kohlensäuregas ersetzt. Nach einigen Wochen sieht man in der Flüssigkeit eine Menge krystallinischer, farbloser Nadeln von Gallussäure.

Bringt man die Tanninauflösung nicht mit Sauerstoffgas in Berührung, so hält sie sich sehr lange ohne sich zu zersetzen; wenigstens habe ich eine solche Auflösung, welche schon länger als 7 Monate sich selbst überlassen in einem Glascylinder über Quecksilber steht, und noch vollkommen farblos ist, und keine Bildung von Gallussäure zeigt. Eine ähnliche Beobachtung machte Chevreul mit Galläpfelinfusion. Er bemerkte, dass sie sich ohne die mindeste Zersetzung drei Jahre lang in einer verkorkten Flasche erhalten hatte.

In Wasser lösen sich ungefähr 0,50 lösliche Galläpfelsubstanz, worunter ungefähr 0,40 Tannin, und nach Richter 0,035 Gallussäure, obgleich die Galläpfel, wie man weiss, wohl $^1/_3$ ihres Gewichts Gallussäure geben können, wenn man die Auflösung derselben einer freiwilligen Zersetzung überlässt. Der grösste Theil der Gallussäure, welche man aus den Galläpfeln gewinnt, kann also nicht darin präexistiren, und es kann die grosse Menge Säure nicht von 5 oder $^5/_{100}$ Extractivsubstanz herrühren. Diese Betrachtung, welche ich schon vor dem oben angeführten Versuche angestellt hatte, stimmt vollkommen mit allen bis jetzt bekannten Thatsachen überein. Auch wunderte ich mich nicht darüber, dass das Tannin sich durch den Einfluss der Luft und des Wassers in Gallussäure verwandelte. Der Grund, dass man durch Behandlung der Galläpfel mit concentrirtem Alcohol etwas Gallussäure gewinnt, rührt wahrschein-

lich daher, dass die Galläpfel während des Trocknens an der Luft eine Umwandlung erleiden. Es wird auch jedem Chemiker bekannt seyn, dass, um eine ansehnliche Quantität Gallussäure darzustellen, die Methode durch Schimmeln der Galläpfel bis jetzt die einzige zweckmässige ist. Dieses Schimmeln scheint aber jedenfalls nicht vom Tannin selbst herzurühren; denn, einerseits, wenn man schon alles Tannin ausgezogen hat, so schimmeln die Galläpfel auf dieselbe Weise, ohne dass sich dabei Gallussäure bilde, und andererseits geben die wässerigen Tanninlösungen eine fast reine Gallussäure.

Gallussäure.

Im Allgemeinen nennen die französischen Chemiker Gallussäure diejenige weisse, krystallisirbare Substanz, welche sich in ziemlicher Menge bildet, wenn man Galläpfelinfusion freiwillig an der Luft sich zersetzen lässt. Berzelius ist nicht dieser Meinung, und er glaubt, dass man durch dieses Verfahren diese Säure mit einer gewissen Quantität Tannin chemisch verbunden erhält, wovon sie erst durch Destillation befreit werden kann.

Späterhin zeigte Braconnot, dass die sublimirte Säure gewisse Charactere besitzt, wodurch sie sich von der gewöhnlichen Gallussäure unterscheidet und desshalb einen besondern Körper bildet, den er mit dem Namen Pyrogallussäure belegte. Von dieser Verschiedenheit der Meinungen kommt es, dass die Chemiker in ihren Schriften über diesen Gegenstand oft gar nicht übereinstimmen.

Die Versuche und Analysen, welche ich in dieser Abhandlung bekannt mache, stimmen vollkommen mit den Ansichten von Braconnot überein. Die Gallussäure verändert durch die Destillation gänzlich ihre Natur, und bildet eine Brenzsäure, welche sich von ersterer sowohl durch ihre Eigenschaften, als auch durch ihre Zusammensetzung unterscheidet. Der Name Pyrogallussäure, den Braconnot diesem Körper gegeben hat, gebührt ihm also vollkommen, denn der Unterschied zwischen ihm und der Gallussäure ist zum Beispiel eben so gross, als wie der zwischen der Brenzcitronensäure und der Citronensäure.

Reine, ganz tanninfreie Gallussäure trübt die Gelatinauf-

lösung nicht; sie krystallisirt in langen, seidenartigen Nadeln, von schwachsaurem und zusammenziehendem Geschmack, welche, nach Braconnot, 100 Thle. kaltes Wasser zur Lösung erfordern. In Alcohol löst sie sich in grösserer Quantität; weniger aber in Aether. Sie giebt mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen dunkelblauen Niederschlag, welcher löslicher ist, als das tanninsaure Eisenoxyd. Kalt löst sich dieser Niederschlag in der Flüssigkeit in der er sich gebildet, wieder auf; letztere entfärbt sich nach einigen Tagen vollständig; die Schwefelsäure bemächtigt sich nach und nach wieder des mit der Gallussäure verbundenen Eisenoxyds, und, wenn die Flüssigkeit durch Zerstörung einer gewissen Quantität Gallussäure auf's Minimum der Oxydation zurückgeführt worden ist, so krystallirt die Gallussäure wieder heraus. Dasselbe geschieht in einigen Minuten, wenn man die Flüssigkeit kocht, und dann entwickelt sich dabei Kohlensäure. Eine ähnliche Reaction zeigt das Tannin. Jedesmal entsteht durch Cyaneisenkalium ein grünlicher Niederschlag in der Flüssigkeit, welcher zeigt, dass schwefelsaures Eisenoxyd reducirt worden ist.

Die Gallussäure bewirkt keine Trübung in den Auflösungen der Salze mit alkalischen Pflanzenbasen, sie bildet mit Baryt-, Strontian-, Kalkwasser, in einem Ueberschuss der Säure lösliche weisse Niederschläge, welche in prismatischen, seidenglänzenden, an der Luft sich nicht verändernden Nadeln krystallisiren. Diese Salze, wie Chevreul bemerkt hat, nehmen sehr mannichfache Farben an, vom Grünen bis zum Dunkelrothen, und werden zerstört, wenn man sie gleichzeitig mit der Luft und einem Ueberschusse von Basis in Berührung bringt.

Aetzkali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallussäure leicht lösliche Salze, welche vollkommen farblos sind, so lange kein Sauerstoff auf sie einwirkt, aber ganz dunkelbraun werden, wenn man sie mit diesem Gase, welches sie stark absorbiren, zusammenbringt.

Essigsaures und salpetersaures Blei, zu einer Auflösung von Gallussäure gebracht, bildet einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft seine Farbe nicht verliert.

Setzt man eine Auflösung von Gallussäure in Wasser in offenen Gefässen der Luft aus, so wird sie zersetzt; es bildet

sich Schimmel und eine schwarze Substanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. In hermetisch verschlossenen Gefässen geschieht diese Zersetzung nicht.

Werden Krystalle von Gallussäure gelinde erwärmt, so verlieren sie Wasser und erleiden eine Art von Efflorescenz. 2 Grammen verloren bei 120° 0,189 Gr. Wasser, was = 9,45 Procent ist. Getrocknete Gallussäure gab durch die Analyse folgende Resultate:

	Trockene Säure.	Erhaltene Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,644	1,170	0,218
II.	0,362	0,658	0,116
III.	0,426	0,772	0,140

Dieses giebt in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,23	50,25	50,10
Wasserstoff	3,75	3,55	3,64
Sauerstoff	46,02	46,20	46,26
	100,00	100,00	100,00

1) 1,017 Gr. gallussaures Blei gaben 0,572 Oxyd.
2) 1,183 Gr. geben 0,675.

Dieses giebt für das Atom-Gewicht der Gallussäure die Zahlen 1084,8 und 1049.

Ferner gaben 1,310 gallussaures Blei 0,190 Wasser und 1,020 Kohlensäure; wird hier die Quantität Bleioxyd abgezogen, so erhält man für die damit verbundene Säure folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,56
Wasserstoff	3,70
Sauerstoff	46,74
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht genau der oben angegebenen; sie giebt die Formel $C_7 H_6 O_5$, welche ebenfalls mit dem durch den Versuch bestimmten Atomen-Gewicht der Gallussäure übereinstimmt. In der That findet man

C_7	535,066	49,89
H_6	37,438	3,49
O_5	500,000	46,62
	1072,604	100,00

100 Thle krystallisirte Gallussäure verlieren durch Trocknen 9,45 Wasser, was einem Atom entspricht. Die Formel

für die krystallisirte Säure ist also: $C_7 H_6 O_5 + H_2 O$. Im getrockneten Zustande verbindet sich diese Säure vollkommen mit Basen.

Die Einwirkuug der Wärme auf die Gallussäure ist sehr bemerkenswerth, nicht nur wegen der Natur der Producte, welche dadurch gebildet werden, sondern auch wegen der gänzlich verschiedenen Resultate, welche durch eine kaum merkbare Aenderung der Intensität der Wärme herbeigeführt werden. Sie verbreitet ein helles Licht über die wahre Natur der Gallussäure, über ihre Verhältnisse zum Tannin, der Pyrogallussäure, und einer neuen Säure, zu deren Entdeckung mich das lange Studium dieser Reaction geführt hat.

Bringt man trockene Gallussäure in eine Glasretorte, deren Hals stark gebogen ist und in ein Oelbad geht, so bemerkt man, dass einige Augenblicke nachdem das Thermometer im Bade 210 bis 215° zeigte, eine reichliche Entwickelung von Gas vor sich geht, welches nichts anders ist als vollkommen reine Kohlensäure; während dessen sieht man dass die Wölbung der Retorte sich mit eine grossen Menge krystallinischer, glänzendweisser Schüppchen beschlägt. Uebrigens findet dabei nicht die geringste Bildung von Wasser, noch von empyreumatischen Substanzen Statt, und der Rückstand in der Retorte ist kaum wägbar, oft ganz null.

Erhöht man die Temperatur statt zu 215°, so schnell als möglich bis zu 240° oder 250° durch Kochen des Oels, so bildet sich noch reine Kohlensäure, aber statt der Krystallschüppchen, von welchen sich nicht die geringste Menge mehr bildet, sieht man längs der Wandungen der Retorte, Wasser sich ansammeln und herabtröpfeln, und am Boden des Gefässes, eine grosse Masse von einer schwarzen, glänzenden, unlöslichen, geschmacklosen Substanz, welche man beim ersten Anblick für Kohle halten könnte. Diese schwarze Substanz ist aber eine wahre Säure und kann sich mit verschiedenen Basen verbinden, dieselben vollkommen sättigen, und sich ohne Rückstand in einer kalten, schwachen Kali - oder Natronlauge auflösen.

Die bei 215° sublimirte Substanz ist reine Pyrogallussäure

Die schwarze Substanz werde ich Metagallussäure nennen und ihre Eigenschaften weiter unten beschreiben.

Die Formel der ersten Säure ist $C_8 H_6 O_3$, die der zweiten $C_8 H_4 O_2$. In dem Falle also, wo man die Gallussäure bei 215° erhitzt, zerfällt sie gänzlich in reine Kohlensäure und reine Pyrogallussäure, hingegen bei der Temperatur des kochenden Oels erhitzt, wird sie zerlegt in Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure.

Diese Umwandlungen lassen sich deutlich durch folgende Formeln ausdrücken:

1) Bei 215°, $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + C_8 H_6 O_3$
2) - 250°, $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + H_2 O + C_8 H_4 O_2$.

Die Erscheinungen welche die Gallussäure zeigt, sind also von derselben Natur wie diejenigen, welche bei der Meconsäure Statt finden, wenn diese einer mässigen Temperatur ausgesetzt wird.

Robiquet hat gezeigt, dass die letztere Säure sehr viel reine Kohlensäure entwickelt, entweder wenn man sie in Wasser kocht, oder einer trockenen Temperatur von 220° aussetzt, und dass hierbei in beiden Fällen, eine neue Säure gebildet wird, welche in ihren Eigenschaften von der ersteren verschieden ist und nach den Analysen von Liebig, durch Meconsäure *minus* eine gewisse Quantität Kohlensäure ausgedrückt werden kann. Diese neue Säure entwickelt bei noch erhöhterer Temperatur, etwa bei 250°, nochmals Kohlensäure, und bildet, nach Robiquet, eine neue Säure, welcher er den Namen Pyromeconsäure gegeben hat.

Ein genaues Studium der Einwirkung der Wärme auf das Tannin, erschien hiernach sehr wichtig, da es zur Erklärung der chemischen Beschaffenheit dieses sonderbaren Körpers führen zu können schien.

Ich habe gezeigt, dass beim Erhitzen der Gallussäure zur Temperatur der kochenden Oele, nur Wasser, reine Kohlensäure und ein starker Rückstand von ebenfalls reiner Metagallussäure gebildet wird. Erhitzt man Tannin nur bis gegen 210 oder 215°, so erhält man auch Kohlensäure, Pyrogallussäure und einen beträchtlichen Rückstand von Metagallussäure, also die nämlichen Producte wie bei der Gallussäure, nur mit dem Unterschiede, dass beim Tannin die Bildung einer ansehnlichen

Menge von Metagallussäure nicht verhütet werden kann, so sorgfältig man auch die Temperatur immer gleichmässig und so niedrig als es die Reaction erträgt, erhalten mag. Dieses rührt wahrscheinlich daher, dass das Wasser um einige Temperaturgrade früher gebildet wird als die Pyrogallussäure und dass sich dann blos Metagallussäure, welche nichts anderes als Pyrogallussäure, *minus* eine gewisse Quantität Wasser ist, bilden kann.

Dem sei nun wie ihm wolle: die einzigen Producte, welche die Gallussäure und das Tannin bei Einwirkung einer mässigen Temperatur geben, sind Wasser, Kohlensäure, Metagallussäure und Pyrogallussäure. Die Pyrogallussäure, einige Grade über den Siedepunct des Wassers erhitzt, giebt nur Wasser und Metagallussäure ohne Spur von Kohlensäure.

Ich habe mich nicht damit begnügt die Bildung dieser verschiedenen Producte zu bestätigen, sondern ich habe sie auch mit der grösstmöglichen Sorgfalt quantitativ bestimmt. Folgende Gleichungen stellen ganz genau die Resultate meiner Versuche vor:

$$\underbrace{C_{36}\,H_{36}\,O_{24}}_{\text{Tannin}} = \underbrace{C_{33}\,H_{22}\,O_{11}}_{\text{Metagallus}^{\text{s}}.} + \underbrace{C_3\,O_6}_{\text{Kohlens.}} + \underbrace{H_{14}\,O_7}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_6\,H_6\,O_3}_{\text{Pyrogallus.}} = \underbrace{C_6\,H_4\,O_2}_{\text{Metagalluss.}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_7\,H_6\,O_5}_{\text{Gallussäure}} = CO_2\,C_6\,H_6\,O_2 +$$

$$C_7\,H_6\,O_5 = CO_2 + H_2\,O + C_6\,H_4\,O_2.$$

Es sei mir erlaubt hier nochmals zu erinnern, dass die Temperatur, bei welcher die organischen Substanzen erhitzt werden, genau gemessen werden muss, und dass dieselbe nur stufenweise gesteigert werden darf. Obgleich man bisher die Einwirkung der Hitze auf das Tannin und die Gallusäure gut studirt hatte, so war es doch nicht möglich gewesen, so genaustimmende Resultate wie die meinigen, zu erhalten, da man sich nie um die Höhe der Temperatur noch um das gleichmässige Erhalten und die gehörige Steigerung derselben bekümmert hatte; ich bin gewiss, dass jeder Chemiker der meine Versuche wiederholt, sehr leicht dieselben Resultate erhalten wird.

Die beste und allein rationelle Art um die Einwirkung der Hitze auf eine organische Substanz zu untersuchen, besteht darin,

dass man diese Substanz in einem Bade erhält, dessen Temperatur man langsam und gleichmässig erhöht. So bald sich nur irgend eine Erscheinung zeigt, muss das Steigern der Hitze sogleich eingestellt, und die Temperatur auf demselben Grade erhalten werden, so lange diese Erscheinung fortdauert. Die Producte werden dann gesammelt und untersucht; die festen werden dann nochmals erhitzt bis wieder eine neue Erscheinung Statt findet.

Ellagsäure.

Ich konnte mir nur eine sehr geringe Quantität von diesem Körper verschaffen. Er bildet sich nach Chevreul gleichzeitig mit der Gallussäure, wenn man Galläpfelinfusion an der Luft schimmeln lässt. Wäscht man den Absatz mit siedendem Wasser, so wird die Gallussäure aufgelöst; die Ellagsäure wird mit Kalilauge wieder aufgenommen und durch eine Säure gefällt, wo man sie dann als rein betrachten kann.

Bis 120° erhitzt verliert die Ellagsäure 11,7 procent Wasser.

0,440 Gr. trockene Säure geben 0,888 Kohlensäure und 0,107 Wasser; 0,424 = 0,868 Kohlensäure und 0,095 Wasser. Daher

	I.	II.
Kohlenstoff	55,80	55,69
Wasserstoff	2,66	2,48
Sauerstoff	41,54	41,83
	200,00	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_7 H_4 O_4$, und betrachten wir diese als 1 Atom Säure, so kann die krystallisirte Säure durch $C_7 H_4 O_4 + H_2O$ ausgedrückt werden. Diese Säure unterscheidet sich also von der Gallussäure nur durch ein Atom Wasser. Der folgende Versuch wird die Analyse vollkommen bestätigen.

Der bei der Galläpfelinfusion entstandene krystallinische Absatz wurde mehrmals mit siedendem Wasser gewaschen, der Rückstand mit Aetzkalilauge behandelt, und filtrirt; die Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt um das ellagsaure Salz zu zersetzen, und die Ellagsäure herauszufällen; aber statt dieser fiel eine Masse von krystallisirter Gallussäure nieder. Ich hoffte durch eine andere Ellagsäure dieselbe Er-

scheinung hervorzubringen, und glaubte dass sie dadurch viel Wasser aufnehmen werde, um sich in Gallussäure zu verwandeln; es gelang mir aber nicht und ich erhielt beständig Ellagsäure wieder. Ich zweifle aber nicht dass, wenn man den Versuch mehrmals wiederholt und bald die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt, oder sie mehr oder weniger ansäuert oder alkalisch macht, sich doch endlich die genannte Erscheinung wieder zeigen werde.

Der Mangel an Substanz verhinderte mich meine Versuche hierüber fortzusetzen.

Pyrogallussäure.

Wie es schon der Name besagt, ist dies diejenige Säure, welche man erhält, wenn Gallussäure der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird. Ich habe bemerkt, dass die hierzu nöthige Temperatur 210 bis 220° ist, und dass, wenn man sie höher steigert, z. B. bis zu 240° oder 250°, gar keine Spur von Pyrogallussäure mehr gebildet wird, sondern dass diese dann durch eine andere Säure, Metagallussäure genannt, ersetzt wird.

Die Darstellung der Pyrogallussäure erfordert viele Vorsicht; man thut am besten sie im Oelbade vorzunehmen, worin man eine zur Hälfte mit Gallussäure gefüllte Retorte einsetzt, so wie ein Thermometer, um beständig den Stand der Temperatur beobachten zu können. Diese so durch Sublimation erhaltene Pyrogallussäure ist schneeweiss, und bildet sehr lange, in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol und Schwefeläther weniger lösliche Schüppchen oder Nadeln; sie röthet nur schwach Lackmus und die Färbung ist kaum sichtbar; sie schmilzt gegen 115°, und siedet etwa bei 220°; ihr Dampf ist farblos und sehr schwach stechend. Bei 250° schwärzt sie sich stark, entwickelt Wasser und giebt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit der Pyrogallussäure in Wasser leichtlösliche Salze. Das pyrogallussaure Kali krystallisirt in glänzend weissen rhomboedrischen Tafeln.

Die Pyrogallussäure trübt Baryt und Strontianwasser nicht, und färbt sich unter Einwirkung der löslichen Oxyde nur wenn zugleich Sauerstoff zugegen ist.

Eine kalte oder warme Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung von Pyrogallussäure gebracht, wird sogleich zu Oxydul reducirt, und die Flüssigkeit färbt sich sehr schön roth, ohne jedoch nur die geringste Spur von einem Niederschlag abzusetzen. Es bildet sich dabei keine Kohlensäure, wie dies beim Tannin oder bei der Gallussäure der Fall ist.

Nimmt man statt freier Säure, ein pyrogallussaures Salz, oder Eisenoxydhydrat, so erhält man eine stark dunkelblaue Flüssigkeit mit einem ebenfalls stark dunkelblauen Niederschlag.

Die krystallisirte Pyrogallussäure verliert nicht an Gewicht, wenn man sie schmilzt. Die Krystalle welche man durch schwache Destillation von Tannin erhalten hat, haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften als die, welche man durch Sublimation der Gallussäure dargestellt hat.

Pyrogallussäure	Kohlensäure	Wasser
I. 0,583	1,205	0,256
II. 0,880	1,830	0,386
III. 1,160	2,425	0,500

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,14	57,49	57,80
Wasserstoff	4,86	5,86	4,78
Sauerstoff	38.00	37,65	37,42
	100,00	100,00	100,00

Die beiden ersteren Analysen geschahen mit aus Gallussäure dargestellter Pyrogallussäure; die dritte mit Pyrogallussäure, durch Destillation des Tannins erhalten.

Diese drei Versuche geben die Formel $C_6 H_6 O_3$; sie ist ganz dieselbe wie sie Berzelius schon vor langen Jahren gegeben hat. Seine Untersuchung geschah aber blos mit einer Säure, welche durch Destillation der Gallussäure erhalten worden war; diejenige, welche das Tannin liefert, war bis jetzt ununtersucht geblieben. Einige Chemiker hatten sogar behauptet, die auf letztere Art erhaltene Säure sei von der erstern verschieden.

Die Sättigungscapacität wurde aus der Analyse des neutralen Bleisalzes berechnet, und sie gab, in zwei Versuchen die Zahlen 791 und 795, was mit der Formel ziemlich genau übereinstimmt; denn

C^6	= 458,628	57,61
H^6	= 37,438	4,70
O^3	= 300,000	37,69
	796,066	100,00

*Metagallussäure**).*

Diese neue Säure wird erhalten, wenn man das Tannin oder die Gallussäure einer Temperatur von 250° aussetzt; sie bleibt als Rückstand im Destillirgefäss und bildet eine schwarze, sehr glänzende, geschmacklose, im Wasser vollkommen unlösliche Masse. Von Kali, Natron, Ammoniak und Glycin wird sie hingegen mit Leichtigkeit aufgelöst; setzt man eine Säure zu der Auflösung, so fallen schwarze Flocken heraus, welche die nämliche Zusammensetzung haben, wie die auf trockenem Wege bereitete Säure.

Das metagallussaure Kali, welches erhalten wird, wenn man eine alkalische Auflösung mit einem Ueberschuss von gallertartiger Metagallussäure kocht, reagirt neutral auf die Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge, mit den Salzen von Blei, Eisen, Kupfer, Magnesia, Zink, Silber, Kalk, Baryt Strontian.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure unter Aufbrausen aus dem kohlensauren Kali und Natron, sie ist aber ohne Einwirkung auf den kohlensauren Baryt, selbst auch auf das Barytwasser, was ohne Zweifel von der sehr grossen Unlöslichkeit der Metagallussäure so wie des metagallussauren Baryts herrühren mag.

0,285 durch Destillation von Gallussäure erhaltene Metagallussäure gab

0,693 Kohlensäure und 0,101 Wasser;

0,380 durch Destillation von Tannin erhaltene, gab 0,123 Wasser und 0,920 Kohlensäure.

0,458 in Kali aufgelöste, und durch Salzsäure ausgefällte Metagallussäure, gewaschen und bei 120° getrocknet, gab 1,110 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

*) Man könnte diese Säure auch Melagallussäure nennen, wodurch man an ihre schwarze Farbe erinnert würde.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	28,33	29,21	29,17
	100,00	100,00	100,00

Dieser entspricht sehr gut die Formel $C_6 H_4 O_2$, welche genau mit den Erscheinungen bei Einwirkung der Hitze auf die Gallus- und Pyrogallussäure und das Tannin übereinstimmt.

0,780 metagallussaures Silber gaben eine Quantität Silber, welche 0,420 Oxyd entsprach; hieraus ergiebt sich für das Atomgewicht der Metagallussäure die Zahl 1243. 1,273 metagallussaures Silber gab 0,170 Wasser und 1,592 Kohlensäure; zieht man hiervon die Quantität Oxyd ab, so ist die Zusammensetzung der Metagallussäure in ihrem Silbersalze, folgende:

Kohlenstoff	72,86
Wasserstoff	3,18
Sauerstoff	23,96
	100,00

Die aus dieser Analyse abgeleitete theoretische Formel ist:

C^{13}	=	917,256	73,10
H^6	=	37,438	2,98
O^3	=	300,000	23,92
		1254,694	100,00

Das Atom der Metagallussäure, welches die Formel $C_{13} H_8 O_4$ giebt, wird, wenn die Säure isolirt ist, d. h. wie man sie aus den Salzen erhält, in welchen sie durch Saturation 1 Atom Wasser verliert, $C_{13} H_6 O_3$.

P. Boullay hat vor einigen Jahren bekannt gemacht, dass das Ulmin dieselbe Zusammensetzung wie die Pyrogallussäure habe und mit ihr isomerisch sei. Da mir sehr viel daran lag die Verhältnisse, welche zwischen diesen beiden Körpern Statt finden, genau kennen zu lernen, so habe ich das Ulmin mit grosser Sorgfalt analysirt, aber eine Zusammensetzung gefunden, welche weit von der, welche Boullay angiebt, verschieden ist.

Das Ulmin enthält viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als dieser Chemiker gefunden hat. Diese Verschiedenheit in der Analyse rührt von der ausserordentlich-schweren Verbrennbarkeit des Ulmins her, denn es erfordert beinahe Weissglüh-

hitze um vollkommen verbrannt zu werden. Boullay, der an der Genauigkeit seiner Analysen wohl zweifelte, nahm sie wieder vor als ich ihm meine Resultate mitgetheilt hatte; übrigens hatte er sich schon selbst von der ausserordentlich schweren Verbrennbarkeit des Ulmins überzeugt.

Werden Tannin, Gallussäure und Pyrogallussäure gleichzeitig der Luft und einem Ueberschusse von Alkali ausgesetzt, so werden diese Körper schnell zerstört und in eine rothfärbende Substanz umgewandelt, welche mit einer gewissen Quantität von Kohlensäure, die immer geringer ist als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs, aufgelöst bleibt.

Chevreul ist der erste, der die Chemiker auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht hat.

Die rothfärbende Substanz, die unter diesen verschiedenen Umständen gebildet wird, scheint immer dieselbe zu sein, und fällt nicht aus der Auflösung, wenn diese mit einer Säure behandelt wird. Im freien Zustande kann man sie erhalten, wenn man die rothe alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, zur Trockenheit abdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt; die färbende Substanz wird allein aufgelöst.

In einer spätern Abhandlung werde ich von ihren Eigenschaften sprechen, so wie vom Ulmin, dem sie sich mehrfach zu nähern scheint. Ich habe mir auch vorgenommen, die verschiedenen Arten von Tannin zu untersuchen und zu sehen, ob die Substanzen, welche man mit diesem Namen belegt, wirklich existiren, oder ob sie nicht Verbindungen sind von einem einzigen Tannin mit verschiedenen organischen Substanzen, welche darin die Stelle von Basis vertreten.

Fassen wir die Hauptthatsachen zusammen, so ergeben sich folgende Schlussätze:

1) Das Tannin kann leicht in grosser Quantität und vollkommen rein, auf die oben angegebene Weise dargestellt werden.

2) Es ist eine Säure von höchst einfacher Zusammensetzung, welche sich vollkommen mit den verschiedenen Basen verbindet, dieselben sättigt, und mit ihnen genau bestimmte Salze bildet.

3) Die Gallussäure präexistirt nicht in den Galläpfeln; sie ist das Product der Einwirkung der Luft auf das darin enthaltene Tannin.

4) Bei einer Temperatur von 215°, verwandelt sich die Gallussäure in reine Kohlensäure und reine Pyrogallussäure, dermassen, dass 1 Atom der letzteren *plus* 1 Atom Kohlensäure genau 1 Atom Gallussäure vorstellen.

5) Die Ellagsäure unterscheidet sich von der Gallussäure nur durch ein Atom Wasser, und kann durch Aufnahme von Wasser selbst zu Gallussäure werden.

6) Ebenso kann sich die Pyrogallussäure durch die Einwirkung der Hitze in Wasser und Metagallussäure verwandeln.

7) Das Tannin, eigentlich Tanninsäure, steht neben der Gallussäure selbst; sie sind einander sehr analog, hinsichtlich des Einflusses der Wärme und der Basen unter Luftzutritt. Vielleicht haben sie ein gemeinschaftliches Radikal; wollen wir uns aber nicht an unbestimmte Hypothesen binden, so müssen sie zur Zeit noch als zwei verschiedene Säuren angesehen werden.

Das Tannin kann ein sehr wichtiges Heilmittel werden, denn es ist für die adstringirenden Pflanzensubstanzen, was das Chinin, z. B. für die China ist.

Wegen seiner leicht auszuführenden Darstellung wird man es ohne Zweifel statt der Galläpfelinfusion als Reagens anwenden können, da letztere wegen ihrer dunkelbraunen Farbe und complicirten Zusammensetzung in gewissen Fällen die Resultate trüben kann.

III.

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure (Gerbestoff) und der Gallussäuren),*

von

JUSTUS LIEBIG.

Wenn der Zusammenhang einer Reihe sehr verwickelter Erscheinungen auf eine einfache und befriedigende Art erklärt werden kann, so scheint es mir in der Verbindlichkeit eines jeden Chemikers zu liegen, die Ueberzeugung von der Richtigkeit und Wahrheit dieser Entwickelung zu bekräftigen, im

*) Aus den Annalen der Pharmacie Bd. X. Hft. 2.

Fall ihm dazu Gelegenheit dargeboten wird. Wir streben, ohne Ausnahme, ein gemeinschaftliches Ziel zu erreichen; eine aus dem Wege geräumte Schwierigkeit ist ein Vortheil, der Jedem zu Gute kommt; die Prüfung der in einer Untersuchung gegebenen Beweise kann deshalb niemals als Zweifel an der Wahrhaftigkeit des Entdeckers betrachtet werden: sie ist, wenn die Wissenschaft reelle Fortschritte machen soll, eine unbedingte Nothwendigkeit.

Von diesem Gesichtspuncte aus muss man die in dieser Notiz enthaltenen Analysen betrachten. Herr Pelouze hat die Güte gehabt, mir einige der von ihm in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Producte mitzutheilen, und obgleich diese Analysen nur mit sehr kleinen Mengen und nur einmal angestellt sind und deshalb die Schärfe nicht besitzen können, welche man durch Wiederholungen erreicht, so beweisen sie dennoch augenscheinlich; dass der Schluss, zu welchem Herr Pelouze gelangt ist, als der wahre Ausdruck der Erscheinungen angesehen werden muss.

Ich kann nicht umhin, die schöne Arbeit des Herrn Pelouze mit einer andern zu vergleichen*), der man es ansieht, dass sie das Resultat jahrelang fortgesetzter Versuche ist. Die Arbeit des Herrn Büchner dreht sich um die Ueberwindung zahlloser Schwierigkeiten, die auf dem eingeschlagenen Wege nicht zu heben waren; sie liefert unzählige Versuche ohne Resultat; die andere sucht die Quelle und Ursache der Schwierigkeiten auf, und die Kenntniss von der Zusammensetzung dieser Stoffe lässt darüber nicht den kleinsten Schatten eines Zweifels. Beide unterscheiden sich in dem Wege der Untersuchung: die eine folgt dem Gange der alten absterbenden organischen Chemie, sie ist qualitativ; die andere schlägt den einzigen und wahren Weg, den Weg der Elementaranalyse ein, und er führt zu bleibenden Schlüssen.

Die Bedeutung der Elementaranalyse bei organischen Untersuchungen muss durch diese Arbeiten einem Jeden einleuchtend werden. In der anorganischen Chemie ist die Analyse der letzte Zweck, das Resultat der Untersuchung; in der organischen ist sie das einzige sichere Reagens, sie ist ein Mittel

*) Neueste Entdeckungen über die Gerbesäure von A. W. Büchner. Frankfurt 1833.

zur Untersuchung. Das Waschen eines Thonerdeniederschlags, die Scheidung dieser Erde von Eisenoxyd sind, verglichen mit der Ausführung einer organischen Analyse, schwierige Operationen, und nur die Unbekanntschaft mit derselben oder die Scheu lässt sie schwer erscheinen.

Die nackte Beschreibung der Veränderungen, die ein organischer Körper durch den Einfluss anderer Agentien erleidet, ist wahrhaft trostlos, denn sie erklärt nichts, wenn uns seine Zusammensetzung unbekannt ist. Kennen wir aber seine Zusammensetzung und die von zwei oder drei seiner Producte, so giebt sich die Erklärung von selbst. Ist die Natur einer Verbindung genau ausgemittelt, ist ihr allgemeines Verhalten genau charakterisirt, was liegt uns an der Kenntniss von dem besonderen Verhalten der nämlichen Verbindung zu drei tausend Salzen und eben so viel tausend andern organischen Stoffen.

Mit der Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen verhält es sich auf ähnliche Art; wir dürfen unsere Zeit und Kraft keinem Gegenstande opfern, der uns nicht reellen Nutzen bringt: welcher Vortheil erwächst uns aber aus der quantitativen Kenntniss von dem Gehalte in einer Pflanze an Wasser, flüchtigem Oel, gewürzhaftem, grünem, scharfem Weichharz, Holzfaser, gummigem Extraktivstoffe, extraktivem Bitterstoffe etc. etc.; alle diese Stoffe wechseln je nach den Mitteln, die man darauf einwirken liess, sie wechseln je nach dem Alter, je nach dem Standorte der Pflanze; suchen wir bei diesen Analysen nur denjenigen Bestandtheil auf, von welchem wir in der Medizin oder zu irgend einem andern Zwecke Gebrauch machen können, der in Pflanzen von derselben Familie oder Gattung nicht wechselt, bestimmen wir seine Quantität, wenn wir Vergleichungen anstellen wollen: alle übrigen Bestandtheile sind weniger Berücksichtigung werth.

Ich komme nach dieser Abschweifung auf die Untersuchung des Herrn Pelouze zurück. Gerbesäure (Tanninsäure); die Darstellung derselben nach der von Herrn Pelouze angegebenen Methode gelingt ganz leicht; gemeinschaftlich mit Professor Geiger habe ich darüber einen direkten Versuch angestellt und die Anwendung der Realschen Presse sehr vortheilhaft gefunden. Der ätherische Auszug setzte sehr wenig von der dicken syrupartigen Lösung der Gerbesäure in Wasser ab,

allein wenn man ihn mit Zusatz von etwas Wasser schüttelte, so bildeten sich sogleich zwei Schichten, von welchen die untere schwere Schicht eine concentrirte, kaum blassgelb gefärbte Auflösung von reiner Gerbesäure darstellte. Es scheint demnach, als ob dieser Körper in dem wasserfreien Zustande, wie er in den Galläpfeln enthalten ist, von gewöhnlichem Aether aufgelöst wird, aber diese Auflöslichkeit sogleich verliert, sobald er sich mit Wasser verbinden kann; einmal mit Wasser vereinigt wird er selbst in getrocknetem Zustande vom Aether nicht mehr aufgenommen. Die concentrirte wässrige Auflösung liefert ihn beim Verdampfen farblos oder schwach blassgelb gefärbt; alle Gallussäure, die ihm beigemischt gewesen ist, bleibt in dem Aether aufgelöst.

0,361 Gerbesäure lieferte 0,134 Wasser und 0,6855 Kohlensäure. Dies giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,5059
Wasserstoff	4,1240
Sauerstoff	43,3700

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{18} H_{18} O_{12}$, welche Herr Pelouze und Berzelius angeben, nicht ganz genau; man wird leicht bemerken, dass auch in den von diesen Chemikern angestellten Analysen die Kohlenstoffmenge etwas zu hoch und die Wasserstoffmenge zu klein ausgefallen ist. Dies macht es nun wahrscheinlich, dass die Gerbesäure weniger wie 18 Atom Wasserstoff enthält. Berechnen wir alle diese Analysen nach dem Atomgewichte, so wie es Hr. Pelouze durch die Analyse der Bleisalze und des Eisensalzes gefunden hat, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

18 C	=	1365,866	51,43
16 H	=	99,824	3,81
12 O	=	1200,000	44,76
		2665,690	100

Diese Formel scheint mir durch das Verhalten der Gerbesäure gegen Sauerstoffgas vollkommen gerechtfertigt zu werden; nach den Versuchen von Hrn. Pelouze verwandelt sie sich bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoffgas in Gallussäure und an die Stelle des Sauerstoffgases tritt, als das zweite Product dieser Zersetzung, ein gleiches Volum Kohlensäure.

Dieses Verhalten erklärt sich aus der Formel $C_{18} H_{16} O_{12}$

vollkommen; aus einem Atom Gerbesäure entstehen hierbei durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff genau 2 Atome krystallisirte Gallussäure und 2 Atome Kohlensäure, während nach der Formel C_{18} H_{18} O_{12} zwei Atome Wasserstoff übrig bleiben, von denen man nicht weiss, wo sie hinkommen. Man muss natürlich voraussetzen, wenn andere Producte hierbei entstehen, dass diese von der weitern Zersetzung der Gallussäure bedingt sind; es liegt wenigstens kein Grund vor zu glauben, dass diese Veränderung sich auf eine andere Weise verhält.

Gallussäure. Man hat schon längst es wahrscheinlich gemacht, dass die aus Galläpfeln gewonnene Gallussäure ein Product der Zersetzung der Gerbesäure sei. Herr Pelouze hat diese Vermuthung zur Gewissheit erhoben; seine Versuche beweisen, auf welche Art diese Verwandlung vor sich geht. Die Gerbesäure zerlegt sich bei Gegenwart von Luft und Wasser; sie verschwindet völlig und an ihrer Stelle finden wir Kohlensäure und Gallussäure. Ich habe folgende Resultate erhalten:

0,381 bei 120° getrocknete Gallussäure lieferte 0,687 Kohlensäure und 0,125 Wasser. Dies giebt für 100 Theile:

Kohlenstoff	49,8584
Wasserstoff	3,6453
Sauerstoff	46,4961
	100

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel C_7 H_6 O_5.

Pyrogallussäure. Wenn die trockne Gallussäure einer Temperatur von 215° ausgesetzt wird, so zerlegt sie sich ohne Rückstand in Kohlensäure und in eine neue Säure, die sogenannte Pyrogallussäure; sie ist schon längere Zeit bekannt gewesen und ihre Zusammensetzung wurde zuerst durch Herrn Berzelius ausgemittelt. Die Versuche des Herrn Pelouze haben die Analyse von Berzelius bestätigt; wenn auch eine weitere Bestätigung höchst überflüssig erscheinen könnte, so will ich doch hier das Resultat meiner Analyse angeben.

Von 0,5395 getrocknete Pyrogallussäure ist erhalten worden 0,236 Gr. Wasser und 1,121 Kohlensäure; in 100 Th.:

57,513	Kohlenstoff
4,864	Wasserstoff
37,624	Sauerstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C_6 H_6 O_5, der nämlichen, zu welcher die erwähnten Chemiker gelangt sind.

Metagallussäure. Der Temperatur von kochendem Oel ausgesetzt, zerfällt die Gerbesäure gänzlich in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure; die nämlichen Producte liefert die Gallussäure; bei der Pyrogallussäure bleibt die Bildung der Kohlensäure aus, man erhält unter den nämlichen Verhältnissen nur Wasser und Metagallussäure. Aus den bekannten Zusammensetzungen der Gerbesäure, Gallussäure und Pyrogallussäure kann man mit Gewissheit die der Metagallussäure folgern; die Analysen des Hrn. Pelouze lassen darüber nicht den mindesten Zweifel übrig. Nach der Formel für den Gerbestoff C_{18} H_{18} O_{12} entstehen nur 2 Atome bei einer höheren Temperatur $5\frac{1}{2}$ Atome Metagallussäure, 3 Atome Kohlensäure und 7 Atome Wasser; ohne behaupten zu wollen, dass diese Zerlegung unwahrscheinlich sei, weil die Producte nicht in graden Atomzahlen aufgehen, scheint mir die Formel C_{18} H_{61} O_{12}, welche ich für richtiger halte, diese Zersetzung zum wenigsten ebenso gut zu erklären, denn nach der letzteren entstehen aus 3 Atomen Gerbesäure 8 Atome Metagallussäure, 8 Atome Wasser und 6 Atome Kohlensäure.

Man kann den Elementen nach die Gerbesäure als eine Verbindung von 4 Atomen Pyrogallussäure und 3 Atomen Kohlensäure, und die Gallussäure als aus 4 Atomen Pyrogallussäure mit 4 Atomen Kohlensäure zusammengesetzt, betrachten. Unter gewissen Umständen könnte darnach die Gallussäure durch Verlust von $\frac{1}{4}$ dieser Kohlensäure wieder in Gerbesäure übergehen.

Der Einfluss bestimmter Temperaturen auf organische Verbindungen ist eine der merkwürdigsten Thatsachen, es ist eine Entdeckung, die zu den unerwartetsten Resultaten schon jetzt geführt hat und noch führen wird; der Einfluss der Wärme im Allgemeinen ist uns allerdings nicht unbekannt gewesen, allein von der Seite, wie wir ihn durch die Versuche des Herrn Pelouze kennen lernen, muss diese Kenntniss als eine neue und wichtige Entdeckung betrachtet werden, die ihm allein angehört; sie wird uns, wie es scheint, über die Ursachen der Isomerie nicht lange mehr in Ungewissheit lassen.

Man könnte hier wohl die Frage aufwerfen, ob sich in manchen organischen Stoffen die Kohlensäure nicht gerade so verhält wie das Wasser. Wir scheiden durch Temperaturen über 100° oder durch starke Basen aus sehr vielen dieser Ver-

bindungen Wasser ab, was darin auf eine andere Weise, als wie in wasserhaltigen Salzen enthalten sein muss. Diese Erfahrung ist uns so bekannt, dass wir nur darüber zweifelhaft sind, ob dieses Wasser in allen Fällen als fertig gebildetes Wasser oder nur seinen Bestandtheilen nach darin enthalten ist. Wir sehen nun eine andere Verbindung, die Kohlensäure, die nämliche Rolle spielen; dürfen wir sie fertig gebildet darin voraussetzen, oder nur ihren Bestandtheilen nach? Es lässt sich der einen Meinung entgegensetzen, dass wir z. B. aus Kohlensäure und Pyrogallussäure keine Gallussäure hervorbringen können, allein dieser Einwand bedeutet nicht viel, denn mit den anorganischen Verbindungen geht es uns nicht besser. Um schwefligsaures Gas mit Sauerstoffgas zu Schwefelsäure zu vereinigen, gehören gewisse Bedingungen, ohne welche wir die Verbindung nicht zu Stande bringen; es lässt sich denken, dass diese Bedingungen oder Umwege in Beziehung auf die organischen Körper noch gefunden werden können.

Gegen die Annahme der fertig gebildeten Kohlensäure spricht hauptsächlich der Umstand, dass die Producte der Zerlegung organischer Körper je nach den Umständen wechseln, sie sind eben so mannigfaltig als die Stoffe, welche darauf einwirken; nichtsdestoweniger halte ich es für gewiss, dass es Verbindungen giebt, wie z. B. die Zuckerarten, worin die Kohlensäure die nämliche Rolle spielt, als wie das Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen, oder wie die Cyansäure in dem Harnstoffe.

Nichts hindert uns vorläufig, Zusammensetzungen ähnlicher Art zu Vergleichungen zu wählen, wenn sie auch zu nichts führen sollten, als dass hier und da einmal ein Versuch ohne Resultat angestellt wird. Das Geheimniss aller derjenigen, welche Entdeckungen gemacht haben, liegt darin, dass sie nie etwas für unmöglich hielten.

IV.

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure,

von

J. Pelouze.*)

Aus einem Briefe an J. L., vom 21. Mai 1834.

Die Zusammensetzung der Gerbesäure kann nach meinen Analysen auf zwei Formeln bezogen werden, von denen Sie die Eine, $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$, für wahrscheinlicher halten als die andere $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$. Ihre Bemerkungen haben mich zu einigen neuen Versuchen geführt, welche über diese Frage keinen Zweifel mehr lassen.

Die Formel für die Gerbesäure $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$, so wie ich sie gegeben habe, schien mir alle Thatsachen und Erscheinungen, welche aus der Wirkung des Sauerstoffs und der Wärme auf diese Substanz hervorgehen, ganz befriedigend zu erklären. In der That geben $C_{12}\ H_{12}\ O_8 + O_{10} = C_7\ H_6\ O_5 + C_5\ O_{10} + H_6\ O_3$ oder $2\ C_{18}\ H_{18}\ O_{12} + O_{30} = 3\ C_7\ H_6\ O_6 + 15\ CO_2 + 9\ H_2\ O$. Sie erklärt die Verwandlung der Gerbesäure in Kohlensäure und Gallussäure, ohne dass das Volumen des Sauerstoffgases, worin sie vor sich geht, geändert wird.

Was die Wirkung der Wärme betrifft, so habe ich mir davon folgende Vorstellung gemacht: $4\ C_{18}\ H_{18}\ O_{12} = 4\ (C_{12}\ H_6\ O_3 + H_2\ O) + 3\ C_6\ H_6\ O_3 + 6\ CO_2 + 11\ H_2\ O$. Ich habe hier die Pyrogallussäure mit in Rechnung gebracht, weil ihre Bildung und Entstehung nicht vermieden werden kann, wenn man bis auf 220° und darüber erhitzt; sie verwandelt sich in Metagallussäure, und zwar lässt sich diese Veränderung nach beiden Formeln auf eine gleich einfache Weise erklären. In jedem Falle ist das Endresultat das nämliche.

Ich fand es in meinen früheren Analysen sehr auffallend, dass stets eine kleine Portion Kohlenstoff mehr erhalten worden ist als die Rechnung giebt; Ihre Bemerkungen hinsichtlich des

*) Annalen der Pharmacie. Band X. Heft 2.

Wasserstoffgehaltes sind mir noch auffallender gewesen: wir haben beide genau die Quantität gefunden, welche die Theorie anzeigt,*) während man der Natur dieser Analysen nach einen kleinen Ueberschuss hätte erhalten müssen. Dies hat mich nun veranlasst, die Ursache dieser Unterschiede aufzusuchen und sie ist mir nicht entgangen. Sie liegt darin, dass die Gerbesäure, nach der von mir angegebenen Methode bereitet, mit grosser Hartnäckigkeit eine kleine Portion Aether zurückhält. Indem sich bei dem Eintrocknen der syrupartigen Flüssigkeit der Aether abscheidet, veranlasst er die Bildung einer unzähligen Menge von kleinen hohen Bläschen, deren Umfang beständig zunimmt, bis sie zuletzt zerplatzen. Man bemerkt hierbei eine Art Knistern, ähnlich einer Reihe von elektrischen Funken. Wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, den trocknen Rückstand in das feinste Pulver zu verwandeln, so bleibt bei demselben selbst noch bei 180° eine kleine Quantität Aetherdampf in den kleinen Bläschen zurück, welche stark genug sind, um seiner Expansionskraft Widerstand zu leisten.

Dies ist nun die eigentliche Ursache der kleinen Differenzen, die wir bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes erhalten haben; einmal damit bekannt war es leicht, durch neue Analysen von Gerbesäure, die in das feinste Pulver verwandelt und scharf ausgetrocknet worden war, so wie mit anderer, die aufs neue in Wasser gelöst und wieder von allem Wasser durch starkes Trocknen befreit war, über die Richtigkeit der in Frage stehenden Formeln für ihre Zusammensetzung zu entscheiden.

I. 0,809 sehr fein gepulverte und getrocknete Gerbesäure lieferte 0,280 Wasser und 1,501 Kohlensäure.

II. 0,793 vorher in Wasser aufgelöste, dann getrocknete Gerbesäure lieferte, 0,269 Wasser und 1,473 Kohlensäure.

Dies giebt für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,30	51,360
Wasserstoff	3,83	3,762
Sauerstoff	44,87	44,878
	100	100

*) Etwa 3 Wochen vorher ehe ich Ihren Brief erhielt, unterhielt ich mich mit Herrn Dumas über den Gerbestoff; er machte die nämliche

Ich habe ferner die Sättigungskapacität aufs neue bestimmt und die nämlichen Zahlen erhalten, die ich für das neutrale gerbsaure Blei angegeben habe. Wenn man eine Auflösung von Gerbesäure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyde vermischt, so erhält man ein basisches Salz, welches auf 1 Atom Oxyd eine Quantität Säure enthält, die durch die Zahl 1326,5 ausgedrückt wird. Die Formel C_{18} H_{16} O_{12} würde 1337,7 geben. Die Unterschiede in dem Atomgewichte nach der Formel C_{18} H_{18} O_{12} und C_{18} H_{16} O_{12} sind so klein, dass sie sich nicht als Entscheidungsgründe betrachten lassen, jedenfalls kommen aber die von mir gefundenen Zahlen der Formel C_{18} H_{18} O_{12} näher als der andern. Die oben angegebenen neuen Analysen zeigen überdies, dass die letztere die richtige ist: sie lässt sich in der That aus meinen früheren Versuchen mit derselben Wahrscheinlichkeit entwickeln als die andere; nach den Thatsachen die jetzt vorliegen, muss sie vorgezogen werden.

Ich habe den Wasserstoff mit der allergrössten Sorgfalt bestimmt und zweifle durchaus nicht, dass die 3 oder 4 Tausendtel Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ich mehr erhielt als die Formel C_{18} H_{16} O_{12} anzeigt, einer kleinen Quantität anhängendem Aether zugeschrieben werden muss. Die Gerbesäure, welche ich Ihnen gesendet habe, war von derselben, die zu meinen Analysen gedient hatte.

Bemerkung wie Sie, dass nämlich die Formel C_{18} H_{16} O_{12} aus meinen Analysen eben so gut abgeleitet werden könne als die andere, und dass er die letztere für wahrscheinlicher halte.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Auffindung und Bestimmung eines Gehaltes von salpetersaurem Natrum im salpetersauren Kali,*

von

MORITZ MEYER.

Der verhältnissmässig geringe Preis des natürlich vorkommenden salpetersauren Natrums (Chili-Salpeters) musste mehrfach den Gedanken erwecken, es in das theurere und vielfach nutzbarere salpetersaure Kali umzuwandeln. — Für die Schiesspulverbereitung, welche die grössten Salpetermengen konsumirt, ist es wichtig, dass dieses künstlich dargestellte salpetersaure Kali rein von dem Natrumsalze sei, da dieses theils mit Schwefel und Kohle eine bei weitem langsamere Verbrennung giebt als das Kalisalz, theils auch das Natrumsalz, besonders wenn es fein gepulvert und mit Kohle gemengt ist, stärker Feuchtigkeit einsaugt als jenes. Es ist daher nicht unwichtig, sichre Mittel aufzufinden die Anwesenheit des Natrumsalzes im Kalisalze darzuthun, und die Grösse der Beimengung zu bestimmen. Da es für Natrum kein eigentliches Reagens giebt, so hat dies mehr Schwierigkeiten als die Auffindung der sonst beim Salpeter vorkommenden Verunreinigungen.

Ist dem Kalisalpeter ausser dem Natrumsalpeter noch Chlornatrium beigemengt, so ist die Anwesenheit und die Menge des zweiten fast unmöglich zu bestimmen, doch kommen Chlorverbindungen zum Glück nur in höchst geringer Menge im Chilisalpeter vor, und diese gehen bei dem Zerlegungsprocess in Kalisalpeter in die Lauge, so dass man bei aus Chilisalpeter bereitetem Salpeter fast keine Spur von Chlor findet.

Zur Ermittelung der Anwesenheit von Natrumsalpeter ist bekanntlich das Löthrohr das beste Mittel; nach mehrfach an-

gestellten Versuchen zeigt sich eine Beimengung von 1 Procent des Natrumsalzes sehr bestimmt durch eine gelbe Flamme; ¾ Procent kaum noch; bei ½ Procent ist die Flamme die reine violette des Kalisalpeters; das Glühen muss in einer Oese von Platindrath geschehn, und die Probe muss ganz aus dem Flammenkegel gehalten und sehr stark darauf geblasen werden. Der Drath muss vollkommen rein sein, denn das Anfassen mit der schweissigen Hand gnügt schon eine gelbe Flamme beim Glühen zu erhalten. — Ist der Gehalt an Natrumsalz etwas über 1 Procent, so hat die Flamme schon eine so stark gelbe Farbe, dass sie durch Vergrösserung des Natrumgehaltes nicht gelber wird; das Löthrohr lässt daher keinen Schluss auf die vorhandne Menge des Natrumsalzes zu, wenn sie über 1 Procent steigt.

Ein sicheres Mittel den Gehalt an Natrumsalpeter zu bestimmen, bietet sich dagegen in der quantitativen Bestimmung der Säure, die in dem Salzgemenge vorhanden ist. Man mengt dazu das getrocknete abgewogne Salz mit gleichen Theilen Schwefel und dem dreifachen reinen Kochsalzes, oder Glaspulvers, glüht bis zum völligen Verschwinden des Schwefels, wo man dann für 1 Mischungsgewicht salpetersaures Salz, 1 Mischungsgewicht schwefelsaures erhält. Fällt man die Schwefelsäure nun mit Baryt, so müssen 100 des salpetersauren Salzes 115 schwefelsaurem Baryt geben, wenn die Basis im salpetersauren Salze Kali war, dagegen muss sich eine grössere Menge schwefelsaurer Baryt finden, wenn der Kalisalpeter mit Natrumsalpeter gemengt war, indem 100 salpetersaures Natrum 106 schwefelsaurem Baryt entsprechen. Erhält man daher mehr als 115 schwefelsauren Baryt, so ziehe man von dem gefundenen Gewichte 115 ab, dividire den Rest mit 0,21, so wird der Quotien die Procente an salpetersaurem Natrum geben, die in dem Gemenge enthalten waren.

Es scheint als könne man sich dieser Methode überhaup überall mit Vortheil da bedienen, wo Gemenge von Kali und Natronsalzen oder die Chlorverbindung beider quantitativ zu bestimmen sind, namentlich da, wo die Kalimenge überwiegend ist. Die quantitative Bestimmung des negativen Theils wird immer leichter und sichrer sein als die bisher übliche Methode

des Fällens des Kali mit Natriumplatinchlorid, auch erspart man bei schwefelsauren Salzen das Umwandeln in Chlormetalle.

---

2) *Ueber die Cementation des Eisens mittelst des Kohlenwasserstoffgases.*

Vom

Oberbergingenieur und Prof. Dufrénoy zu Paris.

(Aus den Annales des Mines, Ire Livr. 1834, mitgetheilt vom Bergcommissair Dr. Hartmann zu Blankenburg).

Herr Macintosh, einer der gebildetsten Fabrikanten Englands, dem die chemischen Gewerbe so viele Verbesserungen verdanken, hat bekanntlich die Idee gehabt, den Cementstahl dadurch darzustellen, dass er das Eisen einem Strom von Kohlenwasserstoffgas aussetzt. Nach mehreren Versuchen fand er, dass der zweckmässigste Apparat in einer gusseisernen Röhre bestehe, die inwendig mit einer Schicht von feuerfestem Thon bekleidet sei, so wie man ihn zur Anfertigung von Hohöfengestellen anwendet. Um das Reissen dieses Thones zu verhindern, wurde er mit ohngefähr einem Drittel desselben Thons vermengt, der vorher gebrannt und darauf in ein feines Pulver verwandelt worden war. Die von Herrn Macintosh angewendeten Röhren haben eine Länge von 4 bis 6 Fuss, und eine innere Weite von 10 bis 11 Zoll. Die Thonbekleidung ist zwei Zoll stark; sie muss stark geschlagen werden und darf keine Risse haben. Um dies zu erreichen, stellt man ins Innere der eisernen Röhre einen hölzernen Cylinder, der denselben Durchmesser hat, wie die innere Weite der Röhren. In den ringförmigen Zwischenraum bringt man den Thon in dünnen Schichten und stampft ihn fest, auf dieselbe Weise wie dies bei der Anfertigung der Glashäfen der Fall ist.

Die Röhre hat an beiden Enden Ansätze; durch den einen wird das Kohlenwasserstoffgas eingeführt, durch den andern abgeleitet. Beide können genau verschlossen werden, damit das Gas eine gehörige Zeit lang in der Cementationsröhre bleiben kann.

Diese Röhre ist in einem Ofen so angebracht, dass sie von allen Seiten mit Kohlen umgeben werden kann.

In jede Röhre bringt man 100 bis 150 Pfd. Eisen. Die Stangen liegen in der Richtung der Länge der Röhren, und jede Lage ist von der andern durch kleine zwischenliegende Stäbe getrennt, auch liegen sie nicht dicht neben einander, damit das Kohlenwasserstoffgas sie überall berühren kann. Nachdem die Röhren hinlänglich erhitzt worden sind, lässt man einen Gasstrom, der durch Destillation von Steinkohlen erlangt worden ist, eintreten. Damit aber das Gas und das Eisen die zu der Cementation erforderliche Temperatur annehmen können, erneuert man das Kohlenwasserstoffgas nur alle halbe Stunden. Nach dieser Zeit hat es grösstentheils seinen Kohlenstoff verloren, und beim Herausgehen aus der Röhre verbrennt es mit matter Flamme.

Die zu der Cementation erforderliche Zeit hängt von den Dimensionen der zu cementirenden Stangen und von der Temperatur ab, welcher der Apparat ausgesetzt ist. Wenn die gusseiserne Röhre dunkelrothglühend ist und die Eisenstäbe 2 Zoll breit und $\frac{1}{2}$ Zoll stark sind, so gebraucht man zu einer Operation nur 18 bis 20 Stunden. Man kann das Eisen leicht überkohlen; ich sah dünne Stangen, die fast gänzlich in Graphit verwandelt worden waren. Probestangen, welche durch die Scheiben gesteckt werden, welche die Röhren verschliessen, zeigen den Zustand der Cementation und den Zeitpunct an, wann sie unterbrochen werden muss.

Wenn der Stahl aus der Röhre kommt, so hat er Blasen auf der Oberfläche, gleicht aber gänzlich dem gewöhnlichen Cementstahl. Ich habe den Apparat nicht im Betriebe gesehen, und kann daher keine Details über die Leitung der Operation mittheilen; ebenso besitze ich keine ökonomischen Data. Herr Macintosh aber, dem ich das hier Mitgetheilte verdanke, ist überzeugt, dass das Verfahren nicht mehr kostet als das gewöhnliche; er hält aber den durch das Kohlenwasserstoffgas cementirten Stahl für gleichartiger und besser, als den gewöhnlichen. Herr Macintosh hat mehrere Tonnen Stahl auf die neue Art fabricirt, um die Realität der Entdeckung, worauf er für England ein Patent genommen hat, zu bestätigen.

Aller von Herrn Macintosh fabricirte Stahl ist in den Handel gekommen; der grösste Theil ist in Gussstahl verwan-

delt und zu schneidenden Instrumenten, welche die beste Qualität erfordern, verarbeitet worden.

---

3) *Ueber den Betrieb des Cupolofens zu Rübeland am Harz mit erhitzter Gebläseluft.*

Vom

Bergcommissair Dr. HARTMANN zu Blankenburg.

Der bereits seit dem Jahre 1820 auf der herzogl. braunschweig'schen Giesserei zu Rübeland am Harz im Betriebe stehende Cupolofen ist 20 braunschweig'sche Fuss hoch, in der Gicht 16, über den Formen 24 und am Boden 18 Zoll weit und hat zwei über einander 12 und 18 Zoll vom Boden entfernt liegende Formen. Er ist mit einem Vorheerde versehen, aus welchem das Eisen ausgeschöpft wird, indem dies Verfahren nicht soviel Abgang veranlasst, als das jedesmalige Abstechen mittelst einer Stichöffnung, wenn eine oder einige Giesskellen voll Roheisen erforderlich sind, obwohl bei solch einem Vorheerde der Kohlenaufwand bedeutender ist.

Seit Mai d. J. wird dieser Ofen zur Probe mit erhitzter Gebläseluft betrieben, indem in der Folge alle Hohöfen, Cupolöfen und Frischfeuer auf den herzoglichen Eisenwerken nach der neuen Methode betrieben werden sollen. Die verdichtete Luft, welche aus dem Wasserregulator *) eines grossen Cylindergebläses, das ausserdem die beiden Formen des Hohofens und ein Frischfeuer mit Wind versieht, hergeleitet worden ist, wird in 8 Zoll weiten gusseisernen Röhren, auf die Gicht des Ofens geführt. Dort liegen in einem über derselben von Ziegelsteinen aufgeführten Ofen vier halbkreisförmige eben so weite und 1 Zoll starke Röhren, die neben einander liegen und deren Enden durch Knie mit einander verbunden sind. Das eine Ende der ersten halbmondförmigen Röhre ist mit der Windzuleitungsröhre verbunden, dass eine Ende der letzten von jenen aber mit einer andern geraden Röhre, welche die erhitzte Luft der

*) Uebrigens sollen die Wasserregulatoren beim Blasen mit erhitzter Luft gefährlich sein, da sich in denselben bildende Wasserdämpfe in den Röhren zersetzen und Explosionen veranlassen können.

Form zuführt. Der die Röhren umgebende Ofen ist mit einer Esse versehen, welche die Flamme und erhitzte Luft, nachdem sie die Röhren umspielt und dunkelrothglühend gemacht hat, abführt. Diese Esse hat unten ein Schieberregister, um die Hitze reguliren zu können. Die Röhre, welche die erhitzte Luft der Form zuführt, ist ummauert, um eine Abkühlung zu verhüten. Die Form besteht aus Kupfer, ist doppelt und es wird ein Strom von kaltem Wasser hindurchgeleitet, um sie stets kühl zu erhalten. Die Luft wird in dem Apparat auf ohngefähr 258° R. erhitzt, denn wenn man in eine kleine in der Deupe befindliche Oeffnung eine Bleistange steckt, so schmilzt dieselbe sogleich. Die Röhren, welche in dem Ofen auf der Gicht der Hitze ausgesetzt sind, haben eine Totallänge von 53 Fuss. Die Deupe ist in der Form mit Lehm luftdicht verstopft, so dass neben derselben keine äussere Luft in den Ofen dringen kann.

Bei dem Betriebe mit kalter Gebläseluft konnten auf eine Kohlengicht von 12 cöllnischen Pfunden halb harter und halb tannener Kohlen höchstens 25 bis 30 Pfd. Roheisen gesetzt werden; bei dem jetzigen Betriebe mit erhitzter Luft setzt man auf dasselbe Gewichtsquantum Kohlen von der guten Beschaffenheit, wie sie die Meilerköhlereien des Harzes überhaupt liefern, 60 bis 70 Pfd. Roheisen, welches vollkommen grau und flüssig ist. Der Eisenabbrand bei dem Umschmelzen beträgt 5 bis 6 Procent.

Das Düsenmaul ist halbkreisförmig, $1\frac{7}{8}$ Zoll weit und $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch; eine grössere Weite erwies sich als sehr unzweckmässig, indem die Luft alsdann nicht den hohen Hitzgrad erlangte und das umgeschmolzene Eisen weiss war.

Um den Druck der erhitzten Luft in der Nähe der Düse zu messen, hat man eine sehr einfache Vorrichtung angewendet. Es geht nämlich von der Windleitung eine heberförmige, gekrümmte Röhre durch ein mit stets kaltem Wasser angefülltes Gefäss, so dass sich die Luft wieder abkühlt, und auf dem oberen Ende der Röhre ist ein Windmesser angebracht, der fast ganz denselben Druck zeigt als der, welcher an der von dem Gebläse abgehenden Windleitung angebracht worden ist.

Ueber die weitern Versuche mit erhitzter Gebläseluft, die demnächst bei dem Hohofen der herzogl. Hütte zu Tanne und

bei dem Frischfeuer in Rübeland angestellt werden sollen, werden wir seiner Zeit in diesem Journale Nachrichten mittheilen.

---

4) Fortschritte in der Kunst, mit erhitzter Gebläseluft und mit rohen Brennmaterialien in Schachtöfen zu schmelzen.

(Mitgetheilt von W. A. Lampadius.)

Die Anwendung erhitzter Gebläseluft in Verbindung mit dem Betriebe der Schachtöfen durch unverkohlte Brennmaterialien, von welchen mehrere Mittheilungen, sowohl in Erdmanns Journ. f. technische und ökonomische Chemie, als auch in dieser Zeitschrift gegeben worden sind, macht nun immer weitere Fortschritte, vorzüglich auf den Eisenhüttenwerken, und da dieses Verfahren eine so bedeutende Brennmaterialersparniss bei den metallurgischen Processen verspricht, so halte ich es für Pflicht, jede neue Erfahrung über diesen Gegenstand dem hüttenmännischen Publicum bekannt zu machen.

Folgende Nachricht verdanke ich Hrn. Neher, dem rühmlichst bekannten Besitzer der Eisenwerke *Lauffen* und *Plons* in der Schweitz.

Er meldet an seinen hier in Freiberg studirenden Hrn. Sohn, dass der Blauofen zu Plons vortheilhaft mit erhitzter Gebläseluft und mit rohem Holze betrieben werde. Er sei nun seit fünf Wochen (am 11ten May) auf diese Weise im besten Gange, und noch nie sei der Ofen so vortheilhaft angelassen worden. Die Gichten gehen etwas langsamer als bei dem frühern Betriebe mit kalter Luft, und *Flusszuschläge werden* ⅓ *weniger* als ehedem verbraucht. Hr. Neher liess die ersten vier Wochen den Ofen mit Kohlen gehen; dann mit Holz und Kohlen, und später, wenn der Ofen in voller Hitze sein wird, soll er mit Holz allein betrieben werden. Vor der Hand ist folgende Gicht am vortheilhaftesten befunden worden:

13 C. Fuss Tannenholz von 1 Fuss 2, 3 und 4 Zoll lang.

Auf diesen Satz folgt:

1 Tonne = 5⅓ C. F. tannene und
- - - - - buchene; mithin 10⅔ C. F. Kohlen überhaupt.

Der Erzsatz auf vorstehende Holz- und Kohlengicht beträgt

190 bis 195 Pfd. Erz; woraus 100 Pfd. Roheisen erzeugt werden; also ist das Ausbringen schon jetzt beinahe 50 Procent, wobei der Ofen immer noch gaar geht, und wahrscheinlich der Erzsatz noch gesteigert werden kann. Das Roheisen fällt vorzüglich rein und fest aus. Sobald man versuchte wieder kalte Gebläseluft einzulassen, veränderte sich die Schlacke; das Eisen hing sich im Ofen an, und die Gänze wurden aufgeblasen und getrieben; kurz der Schmelzgang erlitt eine völlige Störung. Die Luft wird übrigens so weit erhitzt, dass sie bei dem Ausströmen aus der Düse Blei von einer Stange abschmelzt. Hr. Neher glaubt nun seinen Schmelzprocess so gut im Reinen zu haben, als es mit erhitzter Luft möglich ist. Er lässt eben jetzt eine Fournirsäge an das Wasser vorrichten, damit mehrere Klafter lufttrocknes Holz täglich in Würfelstücken können zersägt werden.

Die Luft wird in Röhren, die in einem oben neben der Gicht befindlichen Ofen eingelegt sind, erhitzt, indem die Gichtenflamme durch diesen Ofen hindurchzieht, die gusseisernen Röhren durchglüht, und so die Luft erhitzt. Wie sich erwarten liess, ist nun auch die Gichtenflamme, seitdem man mit Holz schmelzt, beträchtlicher als früher.

Die Erze, welche man zu Plons verschmelzt, bestehen aus Roth- und Brauneisenstein, und geben ein vorzüglich gutes, weisses, spiegliges Roheisen (Spiegeleisen). Der Blauofen ist 24 Fuss hoch, und seine grösste Weite im Kohlensacke beträgt 6 Fuss. Die Rost ist sehr steil und geht mit geringer Verengung bis auf den Bodenstein nieder. Das wöchentliche Ausbringen wechselte bisher zwischen 300 und 350 Cent. Roheisen.

Da zu Plons das anzuwendende Holz in Würfelstücken zersägt wird, so kann man dem Schachte die sonst vortheilhafte runde Gestalt lassen, und ich ziehe dieses dem russischen Verfahren (s. meine Mittheilung deshalb in Erdm. J. B. 17. S. 471), bei welchem man wegen der Anwendung ganzer Holzscheite vierseitige Schächte erbauen muss, vor.

So scheint sich denn die Periode immer mehr zu nähern, in welcher man die Schachtöfen am vortheilhaftesten mit *rohen Brennmaterialien* und *heisser Gebläseluft* betreiben und viel des letzteren ersparen wird. Auch auf den freiberger königlichen

Schmelzhütten dürfte nun der Schmelzprocess, mit rohen Steinkohlen und erhitzter Gebläseluft betrieben, bald in das Leben treten, und es sind unter der Direction unsers Hrn. O. Berghauptmanns Freiherrn v. Herder bereits durch das k. Oberhüttenamt dazu die nöthigen Veranstaltungen getroffen worden.

---

5) *Ueber das Bronziren der Flintenläufe.*

Das *Journal des connaissances usuelles*, April 1834, S. 202 giebt folgende Vorschriften zum Bronziren der Flintenläufe, wovon die beiden ersten für französische, die letzte hingegen für englische Methoden erklärt werden. — 1) Man reibt Spiessglanzbutter mit Olivenöl ab, und erzeugt auf diese Weise eine Art von Seife, womit man die Flintenläufe mit einem weichen Tuche so abreibt, dass überall eine gleichmässige Schichte davon zurückbleibt. In diesem Zustande lässt man die Läufe bis zum nächsten Tage, wo man sie dann, nachdem sie sich mit Rost überzogen, überall mit einem beölten Tuche abwischt. Sie nehmen hierdurch eine schmuzige graue Farbe an, und man wiederholt daher das oben angegebene Verfahren so lange, bis die gewünschte braune Farbe zum Vorscheine kommt. Die Seife soll nie für mehr als 2 oder 3 Tage bereitet werden, weil sie sich schnell zersetzt. — 2) Man vermengt 2 Unzen verdünnte Salpetersäure, ¼ Unze Stahltinctur (wahrscheinlich die Stahl'sche alkalische Eisentinctur), ½ Unze Kupfervitriol, und 1½ Schoppen Wasser. Nach jeder Schichte, welche man von dieser Flüssigkeit aufträgt, lässt man die Flintenläufe trocknen, und nachdem dies geschehen, reibt man sie überall mit einer eisernen Kratzbürste und hierauf mit einer steifen Haarbürste ab. — 3) Man reibe den Flintenlauf, nachdem man vorne ein Stück Holz, welches zum Festhalten dient, in denselben gesteckt, mit Papier, welches mit feinem Schmirgel überzogen worden, ab, damit auf diese Weise alle fetten Substanzen, die sich allenfalls auf dem Laufe befinden, entfernt werden. Dann werfe man eine halbe Unze zerdrückten Schwefel auf ein gelindes Feuer, und setze den Lauf überall gleichmässig den sich entwickelnden Schwefeldämpfen aus. Hierauf lasse man denselben bis zum nächsten Tage an einem feuchten Orte stehen,

damit er sich mit Rost überziehe. Dieser Rost wird mit dem Finger gleichmässig über die ganze Oberfläche ausgebreitet, worauf man den Lauf noch einen Tag lang in diesem Zustande stehen lässt, und endlich mit einer flachen Bürste und mit Wachs polirt. *Dingl. pol. Journ.* Bd. 52. 319.

---

6) *Ueber nachtheilige Verunreinigungen einiger pharmaceutisch-chemischer Präparate, namentlich mit Arsenik.*

Von

Prof. Dr. Wackenroder zu Jena *).

In Buchners *Repertor. Bd. 47. H. 3* (vgl. S. 499 d. pharm. Central-Blatt. Jul. 34.) habe ich auf eine gegenwärtig im Handel sehr verbreitete sogenannte englische Schwefelsäure (höchst wahrscheinlich aus Böhmen stammend) aufmerksam gemacht, welche, ausser schwefelsaurem Bleioxyd verhältnissmässig sehr viel arsenige Säure enthält. Zugleich habe ich daselbst gezeigt, dass mit und aus einer solchen Säure kein arsenikfreies *acid. muriatic. purum* und *acidum sulphuricum rectificatum* bereitet werden kann, und dass die jetzt so häufig vorkommende Verunreinigung dieser Säuren mit Arsenik von der tadelnswerthen Anwendung jener rohen Schwefelsäure herrührt. Man könne zwar, habe ich dort angemerkt, dieselbe wohl anwenden zur Bereitung der Salpetersäure und des Zinkvitriols, so wie auch zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff; indessen sey doch im Allgemeinen die Benutzung derselben zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate nicht räthlich, da andere schlimmere Verunreinigungen, z. B. bei der Phosphorsäure, daraus hervorgehen müssen.

Fortgesetzte Prüfungen haben diesen Verdacht als vollkommen gegründet gezeigt, so wie auch die, während jener Prüfungen mir bekannt gewordenen, Mittheilungen der Herren Bärwald und Wittstock in *„Berlin. Jahrbuche für die Pharmacie Bd. 33. Abth. II.* (Centralbl. 1834. 241) die häufige Verunreinigung des Phosphors mit Arsenik nachweisen. Den Versuchen zufolge, die ich in Gemeinschaft mit Herrn

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1834 No. 33.

Müller aus Apolda in unserm Laboratorio anstellte, kann mittelst einer arsenikhaltigen Schwefelsäure kein arsenikfreies *acidum phosphoric. ex ossibus* dargestellt werden, selbst dann nicht, wenn diese Phosphorsäure mit Alkohol gereinigt wird. In den dadurch bewirkten Niederschlag von phosphorsaurem Kalk geht kein Arsenik über, sondern dasselbe bleibt in der alkoholischen Auflösung der Phosphorsäure. Auch beim Sättigen der Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron nach gewöhnlicher Darstellungsweise für das phosphorsaure Natron geht alles Arsenik in das Natronsalz über, und bleibt demselben, vornämlich dem von den letzten Krystallisationen, beigemischt. Ohne vorangegangene Reinigung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff kann kein arsenikfreies phosphorsaures Natron daraus dargestellt werden, obgleich es zuweilen gelingt, bei der ersten Krystallisation ein reines Salz abzuscheiden. Eine sorgfältige nachträgliche Prüfung des bereits in den Handel gebrachten phosphorsauren Natrons scheint um so nothwendiger zu sein, als sich schon in mehreren Apotheken ein arsenikhaltiges phosphorsaures Natron gefunden hat, wie ich aus den brieflichen Mittheilungen eines meiner frühern Zuhörer ersehe.

Bei der Reduction des Phosphors aus solchem arsenikhaltigen *acid. phosphoric. ex ossibus* muss natürlich der Phosphor auch arsenikhaltig werden. Gleich wie die genannten Berliner Chemiker habe auch ich sowohl in jüngst erhaltenem, als auch in altem Phosphor Arsenik aufgefunden. Die mittelst Salpetersäure daraus bereitete Phosphorsäure ist jederzeit arsenikhaltig, und wenn gleich ein Theil des Arseniks beim Abdampfen der Säure durch die phosphorige und salpetrige Säure, vorzüglich aber durch den entwickelten Phosphorwasserstoff reducirt wird: so kann doch nur durch Anwendung von Schwefelwasserstoff die vollständige Reinigung der Säure bewirkt werden. In dem über arsenikhaltigem Phosphor gestandenen Wasser fand sich übrigens kein Arsenik.

Wenn nun für die Darstellung der genannten Präparate eine arsenikhaltige Schwefelsäure nachtheilig wird, so muss sie es auch werden für die damit bereitete Weinsteinsäure. In der That findet man auch alles Arsenik aus der Schwefelsäure wieder in der Flüssigkeit, aus welcher die Weinsteinsäure durch Krystallisation abgeschieden wird. Indessen habe ich doch keine

Spur von Arsenik auffinden können in einer käuflichen Weinsteinsäure, welche grosse, schöne Krystalldrusen darstellte. Dagegen zeigte diese Säure eine nicht viel weniger tadelnswerthe Verunreinigung, nämlich mit Blei, welches aus der wässrigen Aufl. der Säure beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff gefällt wurde, und dann leicht erkannt werden konnte.

Die Nothwendigkeit, auf die Reinheit und Güte der käuflichen fabrikmässig bereiteten pharmaceutisch-chemischen Präparate immerwährend streng zu achten, ergab sich mir erst ganz kürzlich wieder bei einem *acidum sulphuric. purum*, welches nicht allein schwach arsenikhaltig, sondern auch bleihaltig und mit salpetriger Säure verunreinigt war. Die Menge der salpetrigen Säure war bedeutend, da eine grosse Quantität des rothen schwefelsauren Manganoxyds erfordert wurde, eine bleibende rothe Färbung der Säure hervorzubringen. Mittelst der Scheidung der Schwefelsäure durch Baryt wurde die Menge der salpetrigen Säure annähernd auf zwei Scrupel in einer Unze des Säuregemenges bestimmt von einem meiner Zuhörer, Herrn von Gösseln aus Oldenburg. Es ist kaum glaublich, mit welcher Dreistigkeit noch immer Verfälschungen pharmaceutisch-chemischer Präparate vorgenommen werden, die man kaum mehr für möglich halten sollte; und nichts bleibt übrig, als immerfort sie im Auge zu behalten.

---

7) *Analyse der Harnsäure*

von

Justus Liebig.*)

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von mehreren Chemikern mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden, aber keine der bekannten Analysen stimmt mit der andern überein. Die Ursache davon liegt darin, dass diese Chemiker den Kohlenstoff dieser Säure nicht direkt bestimmt haben, wodurch sie einer Controle für die Stickstoffbestimmungen entbehrten, welche der Apparat, den ich beschrieben habe, jetzt mit Zuverlässigkeit anzuwenden erlaubt.

Es ist mir noch keine Substanz vorgekommen, welche

*) Annalen der Pharmacie Bd. X. Heft. 1.

bei ihrer Verbrennung eine so grosse Menge Stickstoffoxydgas liefert als die Harnsäure; die Fehler in den qualitativen Analysen sind dadurch ganz unvermeidlich, daher kommen nun die so abweichenden Angaben über ihre Zusammensetzung, weil die Kohlenstoff - und Stickstoffmengen nach der qualitativen Analyse des bei der Verbrennung erhaltenen Gasgemenges berechnet sind.

0,657 Grm. trockne Harnsäure lieferten 0,958 Grm. Kohlensäure u. 0,168 Wasser

0,892 — — — — 1,155 Grm. Kohlensäure u. 0,195 Wasser

Aus diesen beiden Kohlenstoffbestimmungen geht hervor, dass die Harnsäure in 100 Theilen 36,083 Kohlenstoff enthält; es ist klar dass alle Stickstoffbestimmungen, welche mit diesem Kohlenstoffgehalte nicht übereinstimmen, als unrichtig verworfen werden müssen.

Die Analyse des Hrn. Dr. Kodweiss schien mir unter allen Stickstoffbestimmungen das meiste Zutrauen zu verdienen; er fand, dass das bei der Verbrennung erhaltene Gasgemenge in 7 Volumtheilen 5 Volumen Kohlensäure und 2 Volumen Stickstoff enthält, so dass darnach die Harnsäure auf 5 Atomen Kohlenstoff 4 Atomen Stickstoff enthalten würde; ich habe in der That bei Wiederholung seiner Versuche dasselbe Resultat erhalten. Zur Controle desselben habe ich harnsaures Ammoniak dargestellt. Dieses Salz lieferte, trocken verbrannt, Kohlensäure und Stickgas im Verhältniss = 2: 1; man sieht leicht, dass hier zu den 2 Volumen Stickgas ½ Volumen Stickstoff durch das Ammoniak hinzugekommen ist, so dass das eigentliche Volumverhältniss durch 5 Volumen Kohlensäure und 2½ Volumen Stickgas ausgedrückt werden muss. Ich habe ferner harnsaures Kali verbrannt. Es ist klar, dass das Kali eine gewisse Portion Kohlensäure zurückbehält, so dass das Gasgemenge mithin weniger wie 5 Volumen Kohlensäure auf 2 Volumen Stickgas betragen muss. Man erhielt in der That 22 Volumen Kohlensäure auf 10 Volumen Stickgas oder 4,4 Kohlensäure auf 2 Volumen Stickgas; es ist also hier von dem Kali ½ Volumen Kohlensäure zurückgehalten worden. Aus diesen Thatsachen geht nun mit Zuverlässigkeit hervor, dass die Harnsäure auf 5 Atomen Kohlenstoff 4 Atomen Sickstoff enthält. Berechnet man darnach

die obige Analyse, so ist die theoretische Zusammensetzung folgende:

			berechnet:	gefunden:
5 Atome	Kohlenstoff	= 382,185	36,11	36,083
4 -	Stickstoff	= 354,072	33,36	33,361
4 -	Wasserstoff	= 24,959	2,34	2,441
3 -	Sauerstoff	= 300,000	27,19	28,126
		1061,216		

Nach diesem Atomgewicht sind die zeither bekannten Verbindungen der Harnsäure mit Basen saure Salze.

8) *Schwarze Cochenille,*

von

HÄNLE.*)

Dem Verf. wurde eine schwarze Cochenille mit der Bitte übersandt, zu prüfen, worauf die schwarze Farbe beruhe; in so fern diese Sorte, wenigstens in Frankreich, allen andern vorgezogen und am theuersten bezahlt wird, vielleicht, weil sie nicht durch Talktheilchen verfälscht werden kann. Sie ist rabenschwarz und glänzend und schon durch das blosse Auge lässt sich wahrnehmen, dass es nicht dieselbe schwarze Sorte ist, welche entsteht, wenn die Insecten durch heisses Wasser getödtet werden. Bei Betrachtung der einzelnen Thierchen durch die Lupe findet man den grössten Theil ihrer Oberfläche mit einem schwarzen Lacke überzogen und nur stellenweise die braunrothe Farbe oder die feinen seidenglänzenden Härchen, in den Furchen sparsam und zerstreut sitzend. Leicht wurde ausgemittelt, dass die schwarze Farbe nicht durch einen fremdartigen Farbestoff hervorgebracht wird, und dass zu Erzeugung dieser Farbe hinreicht, die Cochenille mit Wasser, welchem $\frac{1}{8}$ Weingeist zugesetzt ist, in einem Sacke oder sonst einem schicklichen Gefässe eine Zeit lang zu bewegen, theils um ihr den etwa anhängenden Talk abzulösen, theils um die ganze Oberfläche, welche das Wasser nicht leicht annimmt, zu benetzen. Im nassen Zustande ist die Cochenille schwarz; wird aber durch das Trocknen wieder braun. Um dies zu verhindern, braucht man sie nur mit Mimosenschleim, der $\frac{1}{4}$ Theil Gummi enthält, mit den Händen zu verarbeiten, und auf Bretern ausgebreitet zu trocknen. Sie darf nicht lange mit dem Wasser in Berührung bleiben; denn sie quillt darin auf und zerfällt dann leicht unter der Arbeit. (Buchners *Rep. XLVII.* S. 239—241).

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1834. No. 28.

Mineralogische Chemie.

I.

Ueber die Phosphorsäure in den natürlich vorkommenden phosphorsauren Verbindungen.

Von

BOUSSINGAULT.

(Ann. de Chim. et de Phys. Fév. 1834. p. 185.)

Dr. Engelhard hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass die Phosphorsäure, wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt und dann in Wasser aufgelöst wird, das Eiweiss niederschlägt. Wegen dieser neuen Eigenschaft, welche sie vor dem Glühen nicht besitzt, hat man ihr den Namen Pyrophosphorsäure gegeben. Kurze Zeit nachher bemerkte Clark, dass das phosphorsaure Natron, welches bekanntlich die Silbersalze gelb fällt, nach dem Glühen, mit denselben einen weissen Niederschlag bildet.

Gay-Lussac verknüpfte diese beiden Beobachtungen, indem er zeigte, dass die Eigenschaften des geglühten phosphorsauren Natrons eine Folge der Modificationen sind, welchen die Phosphorsäure selbst unter ähnlichen Umständen unterworfen ist. In der That, durch directes Zusammenbringen von frisch geglühter Phosphorsäure mit Natron, erhielt er ein pyrophosphorsaures Salz. Essigsaures Blei durch pyrophosphorsaures Natron niedergeschlagen, gab ein phosphorsaures Blei, welches sich durch seine äussern Eigenschaften vom gewöhnlichen phosphorsauren Blei nicht unterschied, aber dessen Säure, als sie durch Schwefelwasserstoff isolirt worden war, stark die Ei-

weisslösung trübte und das salpetersaure Silber weiss fällte. Mit einem Worte, es war möglich, aus diesem phosphorsauren Blei eine Säure darzustellen, welche die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure besass.

Man konnte demnach mit ziemlicher Gewissheit bestimmen, ob in einem gegebenen unlöslichen phosphorsauren Salze die Säure geglüht oder nicht geglüht worden war. Dieser Umstand erscheint von grossem Interesse für die Geognosie, weil man daraus auf den vulkanischen oder neptunischen Ursprung der in der Natur vorkommenden phosphorsauren Salze, und von diesem wieder auf den Ursprung der Gänge oder Gebirgsmassen, in welchen die Phosphate vorkommen, einen Schluss zu bilden vermag. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Anzahl von phosphorsauren Salzen aus verschiedenen Bildungsperioden der Erde untersucht, und obgleich meine Voraussetzung nicht vollkommen bestätigt wurde, so mache ich doch meine Resultate bekannt, da ich hoffe, dass sie nicht ganz ohne Interesse sein werden.

Um die Phosphorsäure der in der Natur vorkommenden Verbindungen zu isoliren, gebrauchte ich folgendes Verfahren: die Bleiphosphate wurden kalt in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gut gewaschen. Man erhielt auf diese Weise das Phosphat fein zertheilt, und konnte es schnell durch Schwefelwasserstoff zersetzen. Die von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit enthielt beinahe immer etwas Chlorwasserstoffsäure, was von einem Gehalte von Chlor herrührt, welchen die meisten untersuchten Phosphate zeigten; die Reaktion des Eiweisses wird aber durch diese Säure nicht gestört, wenn sie sehr verdünnt ist.

Das phosphorsaure Kupfer wurde, wie das phosphorsaure Blei, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und ganz gleich behandelt, nur mit dem Unterschied, dass die saure Auflösung durch ein fixes Alkali gesättigt wurde.

Das Verfahren mit dem phosphorsauren Kalke bestimmte ich erst durch mehrere Versuche, und wählte endlich folgendes: zu der Auflösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure, setzte ich vorsichtig Ammoniak, bis dass die Auflösung etwas trübe wurde; dann wurde essigsaures Blei zugesetzt,

worauf ein starker Niederschlag entstand. Das gebildete phosphorsaure Blei wurde dann mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Diejenigen natürlichen Phosphate, mit welchen man nicht so direct verfahren konnte, wie die Phosphate von Eisen, Mangan, und die Uranglimmer von Autun und Cornwallis, wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, Ammoniak zugesetzt und der erhaltene Niederschlag mit Schwefelwasserstoffammoniak digerirt. Das phosphorsaure Ammoniak wurde dann in phosphorsaures Blei verwandelt, und dieses nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt.

Als ich diese Untersuchungen machte, glaubte ich dass die in krystallinischen Gesteinen vorkommenden Phosphate, welchen man jetzt grösstentheils einen vulkanischen Ursprung zuschreibt, wohl Pyrophosphorsäure geben würden. Im Gegentheil erwartete ich blosse Phosphorsäure in den Phosphaten der neuern Bildung. Die Versuche haben es aber nicht bestätigt, denn in allen untersuchten Phosphaten konnte ich nur Phosphorsäure finden. Folgendes sind die Phosphate, welche ich untersucht habe, und welche Hr. Brongniart die Güte hatte mir zukommen zu lassen:

Aus ältern Gebirgsarten:

Phosphorsaures Blei von Zschopau (Sachsen), 2[1] von Huelgoat (Bretagne), 3[1] von Leadhills (Schottland), von Pontgibaut (Auvergne).

Phosphorsaures Kupfer von Fireberg (Nassau Essingen.)

Hureaulit (Limoges), *Uranglimmer.*

Phosphorsaurer Kalk von Arendal (Norwegen).

Aus neuen Gebirgsbildungen:

Phosphorsaures Blei von Amberg (Bayern).

Phosphorsaures Eisen von Barlington (New-Jersey).

Phosphorsaures Eisen von Prutnau, an den Ufern der Ostsee.

Phosphorsaurer Kalk von Logrono (in Estremadura).

Aus vulkanischem Gebirge:

Phosphorsaurer Kalk vom Vorgebirge Gates in Portugal.

Da der Apatit vom Vorgebirge Gates in einer Gebirgsart vorkommt, welche man als Lava betrachtet, so könnte es auffallen dass man noch Phosphorsäure darin findet. Es könnte jedoch sein, dass der Apatit, welcher oft diese angeb-

liche Lava überzieht, von einer spätern Bildung, als die der Gebirgsart, herrührte oder auch dass dieses Phosphat ein Bestandtheil der Gebirge gewesen wäre, aus denen später die vulkanischen Produkte entstanden sind; in diesem Falle, wenn nämlich das Phosphat gebildet worden wäre, ehe es einem höheren Hitzgrade ausgesetzt wurde, müsste es sich natürlich in der Lava in seinem ursprünglichen Zustande vorfinden. In der That zeigen die folgenden Versuche, dass gewisse Phosphate durch die Hitze nicht modifizirt werden, wie dies bei den alkalischen Phosphaten der Fall ist.

Eine bestimmte Quantität phosphorsaures Bleioxyd wurde zum Rothglühen gebracht und darin erhalten; eine andere Quantität wurde geschmolzen, es gelang mir aber auf keine Art Pyrophosphat darzustellen. Stromeyer hatte schon dasselbe beim phosphorsauren Silber bemerkt. Um jedoch zu untersuchen ob nicht vielleicht die im Phosphat enthaltene Phosphorsäure während des Versuches modifizirt würde, behandelte ich künstlich dargestelltes pyrophosphorsaures Blei auf dieselbe Weise und erhielt Pyrophosphorsäure. Man kann demnach aus dem Vorkommen phosphorsaurer Salze keinen Einwurf gegen die Hypothese ableiten, nach welcher die Gänge, auf welchen sie vorkommen, eine Feuereinwirkung erlitten haben, da es ausser Zweifel ist, dass die unauflöslichen Phosphate durch das Glühen nicht in Pyrophosphate verwandelt werden.

Wenn die unlöslichen Phosphate durch die Hitze keine Veränderung erleiden, so scheint es ebenfalls dass die unlöslichen Pyrophosphate durch die Einwirkung des Wassers nicht zu Phosphaten werden. Wird Pyrophosphorsäure in Wasser aufgelöst, so verwandelt sie sich nach einigen Tagen in Phosphorsäure; das pyrophosphorsaure Blei verändert sich selbst nach zwei Monaten unter dem Wasser nicht, es wäre auch nicht einzusehen, warum die Säure eines Salzes, auf welches das Wasser ganz ohne Wirkung zu sein scheint, sich verändern sollte.

Bei der Bildung der Phosphate, in den Gängen, gab es nur Phosphorsäure; vielleicht war die Pyrophosphorsäure, welche nothwendigerweise zur Zeit als die Erde Glühhitze besass, schon durch das Wasser verändert worden. Die Bildung der Phosphate auf den Gängen hat also wahrscheinlich erst zu einer Zeit Statt gefunden, wo die Temperatur der Erde schon

nicht mehr sehr hoch war. Die Gränze dieser Temperatur lässt sich selbst bestimmen, da sie diejenige ist, bei welcher die Phosphorsäure sich in Pyrophosphorsäure verwandelt. Dieses geschieht aber bei einer weit niedrigern Temperatur als man gemeiniglich glaubt. Ich muss die Umstände, unter welchen ich die Modification der Phosphorsäure eintreten sah, um so mehr hier anführen, da, bei meinen ersten Versuchen, diese Umwandlung so schnell und unbemerkt vor sich ging, dass ich in den natürlichen Phosphaten Pyrophosphorsäure zu finden glaubte.

Die Auflösung der Phosphate, wie sie in Folge des oben angeführten Verfahrens erhalten wurde, enthielt beinahe immer etwas Chlorwasserstoffsäure, von dem häufigen Vorkommen des Chlors in den natürlichen Phosphaten. Da ich anfangs glaubte dass diese Säure die gesuchten Reaktionen stören würde, so verjagte ich sie durch Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zur Trockne. Dieses geschah in einer Porzellanschaale mit Hülfe einer Oellampe. Beim Wiederauflösen der trockenen Masse in Wasser erhielt ich beständig eine saure Flüssigkeit, welche mit Eiweiss einen starken Niederschlag bildete und Silbersolution weiss fällte. Diese der Pyrophosphorsäure eigenen Reaktionen zeigten sich nie vor Beendigung des Abdampfens. Da ich späterhin durch mehrere vergleichende Versuche fand, dass die verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Reaktion der Pyrophosphorsäure auf das Eiweiss nicht merklich störe, so kam ich auf die Vermuthung, dass die Pyrophosphorsäure sich auch durch blosses Erhitzen von Phosphorsäure über einer Lampenflamme, also bei einer Temperatur, welche gewiss den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigt, bilden könne.

Um mich davon zu überzeugen nahm ich Phosphorsäure, welche mit Salpetersäure und Phosphor dargestellt worden war, und deren Auflösung das Eiweiss nicht trübte. Die saure Auflösung wurde concentrirt, und von Zeit zu Zeit mit Eiweiss probirt. Die Gegenwart von Pyrophosphorsäure gab sich zu erkennen als die Flüssigkeit Syrupsconsistenz erlangt hatte. Daraus erhellt, dass die Rothglühhitze nicht unumgänglich nothwendig ist, um die Phosphorsäure zu modifiziren.

Gehen wir nun davon aus, dass die unauflöslichen Pyrophosphate sich nicht in Phosphate verwandeln, oder mit andern Worten, dass die in den Gängen befindlichen Phosphate nicht

das Resultat einer Modification von Pyrophosphaten sind, so ergiebt sich folgendes:

1. Die Verbindung der Säure mit den verschiedenen Basen in den Phosphaten der Gänge ist bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigt, vor sich gegangen. Fournet ist durch andere Betrachtungen zur nämlichen Hypothese gelangt.

2. Die Abwesenheit von Pyrophosphaten in denselben Gängen beweist übrigens keineswegs, dass die darin vorkommenden Substanzen, nach ihrer Bildung, nicht eine hohe Temperatur erlitten haben sollten; denn wir haben gesehen, dass durch die Rothglühhitze die unauflöslichen Phosphate nicht weiter modifizirt werden.

II.

Ueber die Zersetzung der vulkanischen Fossile und ihre Umwandlung in Porcellanerde.

Von

J. Fournet,

Docteur ès-sciences.

(Annal. de Chim. et de Phys. Mars. 1834. p. 225.)

I. Auseinandersetzung und Widerlegung der hauptsächlichsten Theorieen über die Bildung der Porcellanerde.

Die eigenthümliche Bildung der Porcellanerde, ihre Anwendbarkeit in den Künsten, haben schon zu einer Menge von Untersuchungen Anlass gegeben. Anfangs glaubte man in Frankreich wie in Deutschland, dass sie von einer Verwitterung des Feldspaths herrühre, und wirklich ist man genöthigt dies für wahr zu halten, wenn man auf dem Platze selbst ihre innige Verbindung mit den Feldspathgesteinen beobachtet; wenn man mit ihm Glimmer und Quarz vorkommen sieht, welche den Einwirkungen, denen der Feldspath unterlegen, widerstanden haben, wenn man Porcellanerde-Massen findet, die noch ihre ursprüngliche Textur und Spaltbarkeit beibehalten haben; wenn man ferner Quarzstücken sieht, welche tiefe, vollkommen scharf-

kantige Eindrücke von Krystallen dieser Art haben, die zum Theil schon in Erde verwandelt sind. Solche Exemplare finden sich in der interessanten Suite von Mineralien, welche Herr Brongniart an verschiedenen Orten gesammelt und mir zur Untersuchung erlaubt hat, was ich um so mehr dankbar erkenne, da er sich selbst mit einer Arbeit über diesen Gegenstand beschäftigt.

Wenn wir nun aber auch das Material kennen, aus welchem die Porzellanerde sich erzeugt hat, so sind wir doch ganz im Dunkeln über die Ursache seiner Zerstörung, deren mächtige Wirkung im Stande war, eine so harte und innig verbundene Substanz, wie der Feldspath ist, eine an Kieselerde so reiche Substanz, in einen unzusammenhängenden, thonartigen Körper zu zersetzen.

Andererseits hatte man nicht aufmerksam genug beobachtet, dass überhaupt alle andere Kieselgesteine, denen man allgemein einen vulkanischen Ursprung zuschreibt, eine ähnliche Modification erleiden, nur dass die Produkte, nach Massgabe der zersetzten Substanz, auch etwas andere Beschaffenheit zeigen.

Die Lösung einer solchen Aufgabe, welche, wie man sieht, zu interessanten Betrachtungen über die Veränderungen, welchen die unorganische eben so gut als die organische Natur unterworfen ist, führen muss, schien mir ein erneuertes Studium zu verdienen, und wenn sie auch noch einigermassen die Unbestimmtheit theilt, welche alle unsere Untersuchungen über das Verhalten der kleinsten Theilchen der Körper unvermeidlich an sich tragen müssen, so halte ich es doch von grossem Nutzen für die Mineralogie, eine Erklärungsweise anzudeuten, welche mit dem jetzigen Stande unserer chemischen Kenntnisse im Einklange steht, und die gesammten Thatsachen durch eine allgemeine Theorie zu vereinigen.

Seit den ältern Arbeiten von Réaumur, Lauraguais, d'Arcet und Macquer über das Porcellan und die zuerst von Guettard gemachte Entdeckung der Porcellanerde in Frankreich haben hauptsächlich Alluau und Vauquelin über diesen Gegenstand geschrieben, und die Entstehung der Porcellanerde einer Verwitterung des Feldspathes und dem Freiwerden des darin enthaltenen Alkalis, welches das Wasser nach und nach aufnehmen soll, zugeschrieben.

Selb machte später Einwürfe gegen diese Hypothese der Entstehungsart der Porcellanerde, indem er behauptete: „es „müssten sich dann alle unsere Gewässer voll Kaligehalt fin- „den; es würden sich eben sowohl Kaliseen gebildet haben wie „es Natronseen giebt, und alle Niederungen würden häufig da- „mit bedeckt sein." Dieser Einwurf zerfällt aber von selbst, wenn wir die Länge der Zeit in Betracht ziehen, welche dieser Verwitterungsprocess erfordert haben muss. Die Quantitäten von Kali verschwinden hier. Ueberdies muss dieses mit so kräftigen Verwandtschaften begabte Alkali, indem es, Theilchen für Theilchen, mit anderen Körpern in Berührung kommt, auch sehr bald neue Verbindungen eingehen.

In einer spätern Abhandlung, vom Jahre 1811, hat Gehlen mit grosser Genauigkeit das Vorkommen der Porcellanerde in der Gegend von Passau beschrieben. Es hat viel Aehnlichkeit mit dem, was uns über die Gegend von Limoges bekannt ist. Ich werde mich deshalb begnügen, den Inhalt des ersten Theils von Gehlens Abhandlung blos anzudeuten, die Ideen aber dieses berühmten Chemikers über die Ursache der Verwitterung des Feldspathes glaube ich hier vollständig angeben zu müssen.

Durch eine Vergleichung der Analysen des Feldspathes und der Porcellanerde zeigte er, dass die von Vauquelin und Alluau gegebenen Erklärungen unvollständig sind, weil in dem Falle einer einfachen Entbindung des Kalis, die andern Bestandtheile ihre gegenseitigen Verhältnisse doch hätte beibehalten müssen.

„Man könnte wohl annehmen, sagt Gehlen *), dass das „Kali, bei seiner Entfernung aus dem Feldspathe, einen Antheil „Kieselerde im aufgelösten Zustande mit fortgeführt habe; es „mögten sich aber dieser Annahme manche chemische Erfah- „rungen entgegenstellen, welche sie als unzureichend fahren „zu lassen nöthigen würden. Und so bliebe dann nur noch an- „zunehmen übrig, dass die Zerstörung der Form des Feldspa- „thes mit und in einem tief eingreifenden Zersetzungsprocesse „gegeben sei, in welchem das Kali zerlegt und eine der Erden „in die andere umgeändert wird. Dafür finden wir aber in der

*) Schweigg. Journ. f. Chem. und Physik 1811. Bd. I. p. 447.

„Erfahrung bis jetzt noch keine, wenigstens keine unmittelbaren „Belege, und wir müssen daher auf diesem Wege noch bei „der Vermuthung stehen bleiben, bis wir weitere Aufschlüsse „erlangt haben werden."

Dann berührt er die physischen Ursachen dieser Erscheinung und sagt: „Ohne die Annahme, dass solche Verwitterungen in sehr grossen Zeiträumen vor sich gehen, bestreiten zu „wollen, scheint es mir doch dass solche im Allgemeinen zu „beschränkt sei. Sollte es der Natur den härtesten Feldspath u. s. w. „zu zersetzen schwerer sein, als z. B. irgend ein weiches or„ganisches Gebilde u. s. w., und könnte es also nicht, stiller oder „gewaltsamer, in einem ausgedehnteren oder beschränkteren Rau„me vor sich gehende Naturprocesse geben, die in sehr kur„zer Zeit Resultate hervorbringen, wie, im hier verhandelten „Falle, die Verwitterung des Feldspathes zu Porcellanerde? So „wie man nach Davy's Beobachtungen in kurzer Zeit Anzei„gen von Alkali am negativen Pol der voltaischen Säule erhält, „wenn man ein alkalihaltiges Fossil in die Kette bringt, oder wie „nach Simon bei manchen Mineralien, an den Stellen auf wel„che starke Entladungsfunken schlugen, auch eine alkalische „Reaktion wahrgenommen wurde. Es wäre der Mühe „werth, durch anhaltendes Galvanisiren mit starken Säulen die „Aufschliessung eines Fossils, wie Feldspath etc. zu bewirken, „um das Resultat mit der auf anderm natürlichen, wie künst„lichen Wege zu Stande gebrachten, vergleichen zu können. „bemerkenswerth ist hier noch die grosse Menge Wassers, „welche der Feldspath bei dem Uebergange in Porcellanerde „bindet. Ueberhaupt wäre es zu wünschen, dass die verschie„denen Fälle von Verwitterung und die verschiedenen ihr un„terworfenen Mineralien mehr beachtet und *unter sich*, so wie „nach den *Produkten der Verwitterung* verglichen würden. Ich „möchte der Meinung sein, dass diese Verwitterung weit we„niger in der *Natur* des Feldspathes, als in der Art seines „*Vorkommens* (oder doch in dieser vorzüglich mit) begründet „sei, in so fern nämlich selbige polarische Entzweiungen zu „vermitteln fähig ist, die dann Zersetzung zur Folge haben, „und so wurde in dem Bildungsakt selbst schon der Keim zur „Zerstörung gelegt, der sobald sich regen musste, als die äus„seren Bedingungen (Wasser u. s. w.) hinzutraten. Auch

„Hr. Oberbergrath von Voith, dem ich meine Gedanken mit-
„theilte, äusserte dass er nur den lagerweise vorkommenden
„Feldspath und den Ganggranit so verwittert gefunden habe.
„Und was hier beim Feldspath im Kleinen wahrscheinlich Statt
„findet, das kann vielleicht auch, mehr im Grossen, zwischen
„ganzen heterogenen Gebirgszügen eintreten, und Veränderun-
„gen im Ganzen, oder in einzelnen, dazu besonders geeigneten
„Theilen derselben bewirken; und wieder noch mehr im Klei-
„nen bei einzelnen Krystallen, nicht allein durch ihre Bezie-
„hung zu dem Muttergestein, sondern selbst durch ihr eigen-
„thümliches Gefüge, das auch wohl beim Feldspath mit wirk-
„sam sein und ihn vor so manchen andern Mineralien zur Ver-
„witterung geneigt machen dürfte."

Diese von Gehlen und Voith angenommene Contactwirkung wurde noch durch das Vorkommen der Porcellanerde zu Aue bei Schneeberg, in Sachsen, wie es Bonnard in seiner Abhandlung über das Erzgebirge beschrieben hat, unterstützt. Sie bildet daselbst sechs Fuss mächtige Lager, welche durch eine Granitlage von einander getrennt sind; die ganze Masse ist zwischen einem Glimmerschiefer, welcher die Decke bildet, und Granit eingeschlossen.

In den Vogesen habe ich ähnliche Verhältnisse beobachtet. Der Granit ist daselbst häufig auf den östlichen Abhängen, welche das sekundäre Gebirge berühren, sehr stark verwittert; etwas weiterhin ist dies nicht mehr der Fall, und doch sind ganz dieselben Elemente vorhanden, nur dass sie keine Kalkgesteine berühren.

Etwas Analoges bemerkt man am untern Theile von Basaltbildungen, welche über primitive Terrains gelagert sind; man sieht daselbst beinahe immer Verwitterung, und nur in einer gewissen, unbestimmten Höhe über der Berührungsfläche findet man wieder ganz unzerstörtes Augit-Gestein.

Kommt endlich die Porcellanerde in Gängen vor, so ist sie zuweilen zwischen Saalbändern eingeschlossen, welche bei weitem stärker als die Masse selbst verwittert sind. Sie rühren meistens von der Zersetzung des nahen, umschliessenden Gesteins her.

Die vorhergehenden Beispiele, welche ich gewählt habe, weil hier die Verschiedenheit der sich berührenden Gesteine

deutlich hervortritt, sprechen also sehr für Gehlens Annahme; betrachtet man aber den Bildungsprocess der Porcellanerde in seiner Allgemeinheit, so muss man sie verwerfen.

Wirklich findet man auf den primitiven Plateaux in der Gegend von Pontgibaud in Auvergne, ausser der Porcellanerde auf Gängen, an vielen Orten einige Thonarten, welche nichts anderes sind als das Produkt einer oberflächlichen Zersetzung von Granit und Gneis, ohne dass man dabei eine Neben- oder Uebereinanderlagerung mit einem andern Gesteine wahrnehmen könnte. Sie liegen offen zu Tage, und man kann alle Uebergänge von dem Thone bis zur festen Masse, aus der sie entstanden sind, verfolgen.

In einer interessanten Abhandlung über die sandigen Thonarten und Töpferthone des Departements der Haute-Loire beschreibt Déribier de Cheissac ein ähnliches Vorkommen der Porcellanerde wie das bei Pontgibaud; ferner spricht er auch von Porcellanerde, welche sich unter das tertiäre Gebirge erstreckt, woraus er schliesst dass die Zersetzung des Granits wohl vor der Epoche dieser Ablagerungen vor sich gegangen sein müsste.

Bertrand Roux beschrieb schon einige dieser thonigen Ablagerungen, und gab ihnen die Benennung des Thons *ohne Versteinerungen*, was sie sehr genau bezeichnet; denn da sie nur aus Granit entstanden sind, und sich noch überdies auf ihrem ursprünglichen Orte befinden, so können sie natürlicherweise keine Versteinerungen enthalten.

Aehnliche Beobachtungen machten auch Elie de Beaumont, Dufrénoy und Constant Prévost in Cornwallis und Cotentin. Ueberhaupt giebt uns das primäre Gebirge eine Menge von Beispielen, und diese, wegen ihrer Allgemeinheit und Unabhängigkeit von Lagerungsverhältnissen, führen uns darauf, dass hier in den meisten Fällen die Wirkung der Contact-Electricität der heterogenen Substanzen höchstens eine schon durch andern Einfluss entstandene Zersetzung beschleunigt habe; dass endlich, wenn diese Zersetzung bei der Zusammenlagerung von zwei fremdartigen Gesteinen, beträchtlicher erscheint, dies nur einem zufälligen Umstande zuzuschreiben sei, z. B. dass durch die Spalte, wo die beiden Gesteine sich trennen, das meteorische Wasser besser durchsikern und dadurch das Verwittern be-

schleunigen konnte. Dieses wird noch mehr durch die Beobachtung unterstützt, dass die gleichartigsten Gesteine, wie gewisse Basalte, Phonolithe, Trachyte und selbst die glasartigen, wie die Obsidiane, eben so gut verwittern als Mengungen heterogener Gesteine.

Ich musste auf diese Betrachtungen besonders aufmerksam machen, da mehrere Beobachter, welche die interessanten Entdeckungen von Becquerel vor Augen haben, die Erklärung des Bildungsprocesses durch den Galvanismus allzusehr auszudehnen scheinen, ohne den rationellen Principien zu folgen, welche diesen ausgezeichneten Physiker bei seinen Arbeiten leiteten. Wir werden bald sehen, dass wenn wirklich die Electricität hierbei wirksam ist, dies nicht allein die Contact-Electricität, sondern vielmehr die den kleinsten Theilchen der Körper eigenthümliche Electricität ist.

II. Erscheinungen welche die Gesteine bei ihrem Uebergange in Porcellanerde darbieten.

Ich habe oft Gelegenheit gehabt den Gang zu beobachten, welchen die kieselhaltigen Gesteine verfolgen, wenn sie sich in Porcellanerde verwandeln; ich habe gefunden, dass hierbei zwei scheinbar von einander unabhängige Wirkungen thätig sind, nämlich eine chemische und eine rein mechanische. Die letztere äussert sich durch eine sehr feine Zerklüftung und geht der chemischen Wirkung immer voran.

In der That, wenn die Basalte, Phonolithe und Trachyte sich zersetzen, so zeigt sich dies immer zuerst dadurch, dass in ihnen eine Menge kleiner, grauer, strahliger, mehr oder weniger nahe an einander stehender Flecke entstehen, welche sehr lebhaft durch ihre erdige Beschaffenheit von der übrigen festen Masse des Gesteins abstechen. Nach der Erscheinung dieser Flecken, oder selbst während derselben, zeigt sich das Verwittern noch durch andere Merkmale; die Masse zertheilt sich durch eine Menge kleiner Sprünge, die, in der Regel, nach drei sich rechtwinklig schneidenden Flächen laufen und dadurch eine würflige oder vielmehr kuglige Absonderung durch Abstumpfung der Winkel hervorbringen; dann gewöhnlich, in Folge einer Art Aufblähen, schiefert sich das Gestein in concentrischen Lagen ab, ohngefähr wie bei einer eben aus dem Ofen gekommenen

Glättemasse, deren Rinde sich nach und nach spaltet und abbröckelt, was von einer Ausdehnung der im Innern krystallisirenden Bleioxydschüppchen herrührt. Endlich zerfallen die losgelösten Basaltlagen ganz in Pulver, und dann erst kann man die Leichtigkeit bemerken, mit welcher die natürlichen chemischen Agentien auf die zuerst so festen und zusammenhängenden Gesteine ihre Wirkung ausüben.

Diese Einwirkung zeigt sich durch die Oxydation des Eisens; die graue Farbe der erdigen Masse, welche von einer sehr feinen Zertheilung des Gesteins, das zuerst viel dunkler war, herrührt, verwandelt sich in ein so intensives Roth oder Gelb, dass man in Auvergne von Weitem schon die vulkanische, wegen ihrer Fruchtbarkeit sogenannte, Waizenackererde von der andern weniger eisenhaltigen und fruchtbaren, welche durch die Verwitterung des Schiefers und Gneises entstanden ist, unterscheiden kann. Gleichzeitig mit dieser Oxydation gehen noch andere chemische Wirkungen vor sich, welche wir weiter unten näher beleuchten werden.

Die Grösse der kugeligen Massen, welche durch die Verwitterung des Basaltes entstehen, ist sehr verschieden; denn oft sind dieselben blos eine Erbse gross, wenn das Gestein ursprünglich eine blätterartige Struktur besass, dagegen erlangen sie die Grösse eines Kopfes und noch darüber, wenn die Verwitterung an mehr oder weniger dicken Prismen Statt gefunden hatte.

Reynaud, Ingénieur des mines, hat die Beobachtung gemacht, dass im Norden des Siebengebirges, bei Bonn am Rhein, der basaltische Langenberg selbst nur ein Bruchstück einer mächtigen, ellipsoïdischen, abgeplatteten, im kleinen Durchmesser ungefähr 100 Fuss hohen Kugel ist, die sich in concentrischen Lagen spaltet, welche, ganz denen einer kugeligen Masse entsprechend, die man in einem Steinbruche bei Ober-Cassel sieht, und dieser Basalt ist sehr hart und zum Strassenpflaster sehr brauchbar. Er ist also noch nicht verwittert, und die Verwitterung beginnt eben erst, wie beim Auvergner Gesteine, ohne vorläufiges Oxydiren des Eisens, welchem man den Vorgang zuschreiben könnte. Was hier besonders auffällt ist die Grösse dieser Erscheinung.

Die Hornblendegesteine, welche den Basalten so nahe ste-

hen, nehmen auch die Kugelgestalt an; Aubuisson hat in Bretagne, drei oder vier Stunden im Norden von Poullaouën ein ziemlich sonderbares Beispiel davon gesehen. Der Boden besteht daselbst aus einem wenig compakten Grünstein-Porphyr, und die Strassen scheinen mit kleinen Kugeln von diesem Steine, von drei bis vier Zoll Durchmesser, gepflastert zu sein. Eine aufmerksame Untersuchung ergab, dass das Gestein hier zu Tage ausgehe, und dass es von der durch die Spaltungen sich verbreitenden Verwitterung so zertheilt und geformt worden sei.

Die Granit- und Porphyrgesteine sind im Allgemeinen auch vulkanischen Ursprungs, wie die Basalte und Trachyte, und der Gang der Zersetzung ist in allen Fällen ein ähnlicher. Beobachtet man denselben auf den grossen, ungespaltenen Granitmassen, von der Oberfläche des Bodens an, bis zu ganz unverwitterten Partien hinein, so bemerkt man folgende verschiedene Zonen:

1) Obere Zone, ganz ähnlich einem gelben oder rothen Thone, wo die Farbe von der Bildung von Eisenoxydhydrat herrührt. Trocknet man grosse Massen hiervon, so bemerkt man oft salzartige Efflorescenzen, was beweist dass das Freiwerden des Alkalis gleichzeitig mit dem höhern Oxydiren des Eisens vor sich gegangen ist.

2) Mittlere Zone, von deutlich grüner Farbe, welche von einer intermediären Oxydationsstufe des Eisens herrührt.

3) Untere Zone. Diese zeigt alle Merkmale eines scheinbar unverwitterten Granits, welcher aber durch Reiben oder Schlagen mit dem Hammer gänzlich zerfällt. Ein Theil von Feldspathkrystallen hat seine Form beibehalten, der andere aber ist ganz verwittert und undurchsichtig.

4) Darunter endlich findet man den festen und unverwitterten Granit.

Um allen Zweifel über die Wirklichkeit dieser Oxydation und stufenweisen Modification des Gesteins zu beseitigen, muss ich noch erwähnen dass, wenn die constituirenden Bestandtheile desselben, wie Quarz oder Glimmer, isolirt sind, sie ihre respective Lage noch beibehalten, so dass beim ersten Anblick man sogleich dieselbe Nebeneinanderstellung der verschiedenen Körper wieder erkennt, wie beim festen Granit; doch ist die

obere röthliche Lage oft durch das Regenwasser verändert, so wie durch andere leicht zu begreifende, zufällige Umstände. In diesem Falle ist sie in Folge der Auslaugung der alkalischen Bestandtheile strengflüssiger geworden. An vielen Orten findet man keine anderen Thonarten als diese Porcellanerde; sie dient zur Verfertigung von Ziegelsteinen, Töpferwaaren, und ist auch als Mörtel sehr brauchbar.

Ist aber die Granitmasse von mehr oder weniger grober Struktur, so geschieht die Zersetzung wie beim Basalte durch concentrisches Abschiefern. Ich hatte auch Gelegenheit zu beobachten, dass die grossen eiförmigen Blöcke, welche unter dem Namen der *schwebenden Steine (roches branlantes)* bekannt sind, da man ihnen gemeiniglich einen geheimnissvollen und künstlichen Ursprung zuschreibt, nur das Resultat einer solchen Abblätterung sind.

Dieses zeigt sich im Grossen noch viel öfter: „Beinahe alle Berge in Sibirien, sagt Pallas, scheinen so zu sagen aus zusammengehäuften, durch Verwitterung abgerundeten Massen zu bestehen, und ihr Anblick erinnert an die Berge, welche die Riesen, um den Himmel zu ersteigen, auf einander gehäuft haben sollen."

Werner und andere Mineralogen über die gleichmässige Form dieser Granite erstaunt, betrachteten sie als die Wirkung einer Lagerung der constituirenden Bestandtheile um einen Mittelpunkt; mit Recht wurde aber dieser Ansicht entgegengesetzt, dass die Lostrennung des Gesteins immer parallel mit der Oberfläche geschehe, von welcher Gestalt die Blöcke auch sein mögen. So hat Rozière in Egypten bemerkt, dass die Granitsäulen von Syena sich immer in, mit der Axe concentrischen, Schichten spalten.

So viele übereinstimmende Thatsachen müssen uns die Ueberzeugung geben, dass das Verwittern, bei den vulkanischen Gesteinen, im Allgemeinen auf der freien Seite anfängt, und dass es von Aussen nach Innen fortschreitet; hat es aber einmal angefangen, so setzt es sich von selbst bis in sehr grosse Tiefen fort, wie man dies in den Minengängen sehen kann.

Die Verwitterung ist übrigens viel allgemeiner als man beim ersten Ansehen glauben sollte, und sie wird oft nur durch locale Umstände verborgen. So haben Becquerel und Au-

buisson, im Limousin und in der Bretagne, Granitblöcke gesehen, welche in Kies zerfielen, als sie aus dem Steinbruche kamen. So lange die Massen noch im Steinbruche waren, wurden ihre Elemente durch das Aufeinanderdrücken der Theilchen in ihrer respectiven Lage zusammengehalten und zeigten also dadurch noch eine gewisse Verbindung. Solche Steine sind zu keinem Baue zu gebrauchen, und wenn sie zum Strassenbaue angewendet werden, bilden sie bald an der Oberfläche einen lehmigen Schlamm, welchen das Regenwasser auswäscht und mit in die Gräben fortreisst. Doch hat man noch die Gewohnheit sie anzuwenden, wahrscheinlich weil man im Allgemeinen den Granit für ein festes Gestein hält. Ich habe Materialien aus diesem Granite in Auvergne untersucht, bei den Dörfern Bromont und Roches auf der Chaussee von Clermont nach Limoges, und gefunden, dass obgleich der Granit noch ziemlich cohärent, dennoch der feldspathige Theil schon so vollständig erdig war, dass man die Verwitterung der Theilchen des Gesteins nicht verkennen konnte, und dass deutlich zu sehen war, wie nur noch eine zufällige Ursache einzuwirken brauchte, um das Gestein zum völligen Zerfallen zu bringen.

III. Erklärung des Verwitterungsprocesses.

Da die Resultate der Verwitterung bei den Feldspath- und Augitgesteinen völlig gleich sind, so können wir wohl annehmen, dass sie von analogen Wirkungen herrühren. Soll man diese in den Veränderungen der Temperatur der Atmosphäre suchen, wie man es schon oft versucht hat? Ich, meines Theils, glaube, dass dies unmöglich für alle Fälle ausreiche; denn, wie ich schon gesagt habe, erstreckt sich die Verwitterung oft bis in sehr grosse Tiefen, wo das Thermometer ganz stationär bleibt. Uebrigens ersehen wir aus dem erdigen Zustande der Masse, dass eine äusserst feine Zertheilung Statt gefunden hat, welche nichts mit den uns bekannten Wirkungen des Zusammenziehens und Ausdehnens der Körper durch die Wärme, wodurch höchstens die Massen springen, oder sich abschiefern oder in Schüppchen zertheilen können, gemein haben. Diese können zwar die zerstörende

Einwirkung befördern, aber schwerlich die Fossile in feines Pulver verwandeln.

Wir müssen also untersuchen, ob nicht unter den, von der Art der Verwitterung der kleinsten Theilchen der Substanzen, abhängenden Erscheinungen es solche giebt, welche uns über diese Thatsachen Aufschluss geben. Wir wissen nun, durch die Untersuchungen von Gustav Rose, dass die Augite, welche die Hauptmasse der Basalte ausmachen, sich in Hornblenden verwandelt haben würden, wenn das, ihre Krystallisation bestimmende Erkalten der flüssigen Masse ausserordentlich langsam vor sich gegangen wäre. Es lässt sich also annehmen, dass die Partikelchen, welche durch ihre Verbindung die Augite bilden, bis zu einem gewissen Punkte in einem unbeständigen Gleichgewichte sind *(dans un état d'équilibre instable)*, in Bezug auf die Lage, welche sie in der Hornblende angenommen haben würden, oder vielleicht auch in einem dritten Körper, da uns einige Thatsachen schon zu der Annahme führen, dass gewisse Fossile im Stande sind mehrere geometrische Formen anzunehmen.

Die Feldspäthe scheinen ähnliche Verhältnisse darzubieten, und Berzelius meint schon, die Partikelchen derselben müssten sich in einem gewissermassen gezwungenen Zustande befinden. Er erwähnt dies in seinem Lehrbuche der Chemie, 3. Bd. I. Abth. S. 70., wo er, nachdem er über die isomerischen Modificationen, welche gewisse Substanzen durch Calcination erleiden, und welche während ihrer Zustandsveränderung eine gewisse Feuerscheinung zeigen, gesprochen hatte, folgendermassen fortfährt:

„Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist, dass sich die Elemente dieser Körper in zwei verschiedenen Graden von Innigkeit mit einander verbinden können; der eine, schwächere, findet auf nassem Wege bei einer wenig erhöhten Temperatur, und der andere auf trockenem Wege bei einer starken Hitze Statt, vorausgesetzt, dass sie nicht zugleich der Einwirkung anderer Substanzen ausgesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, dass der grösste Theil der Mineralien, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, dass sie durch die Säuren leicht aufgelöst oder zersetzt werden müssten, die aber dessen ungeachtet nicht davon angegriffen werden, sich in einem sol-

chen Zustande sehr inniger Verbindung ihrer constituirenden Bestandtheile befinden, wie z. B. der Feldspath, der Spinell, das Zinnoxyd u. s. w., welche in dem Zustande, wie man sie in der Natur findet, der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen."

Es ist selbst sehr merkwürdig, dass die Hornblende, von der ich weiter oben sagte, dass sie eine sekundäre Form des Augits sei, im Allgemeinen weniger dem Verwittern widersteht als der Feldspath, wenn sich beide in demselben Gesteine befinden. Doch enthält sie weniger Kieselerde und mehr Eisen als der Feldspath. Dadurch müsste also eine chemische Einwirkung sehr begünstigt werden, und die ausserordentlich lose Verbindung der kleinsten Theilchen des Feldspaths wäre ebenfalls ganz positiv dadurch bewiesen.

Mit einem Worte, um mich klar auszudrücken, sage ich, dass die verschiedenen Fossile vulkanischen Ursprungs sich ähnlich zu verhalten scheinen, wie die frisch sublimirte und glasige arsenige Säure, welche mit der Zeit und zwar stufenweise gänzlich undurchsichtig wird, an Dichtigkeit verliert und sich mehr in Wasser löst, ohne übrigens ihre Zusammensezzung zu verändern. Dies ist ein auffallendes Beispiel von einem Körper, der sich freiwillig zum Dimorphismus oder zur Isomerie hinneigt; es liessen sich leicht noch Andere dieser Art aufführen.

Wir werden also annehmen, dass in den vulkanischen Gesteinen, nachdem sie zu Tage gekommen sind, zwei Arten von Bewegung Statt gefunden haben; die eine derselben, welche sehr rasch erfolgt, ist nur eine einfache Zusammenziehung, das Resultat des Erkaltens und Festwerdens, von welcher die prismatische, deutliche, tafelförmige Struktur und andere diesen Massen eigenthümliche Formen herrühren; die zweite, welche viel langsamer erfolgt, wirkt nicht sowohl auf die Gesammtmasse, als auf die innere Struktur.

Dieser Ansicht könnte man entgegnen, dass gewisse Granite gänzlich dieser Einwirkung widerstehen. So hat v. Saussure die Beobachtung gemacht, dass in den Alpen diese Gesteine im Allgemeinen noch ihre seltsamsten und zartesten Formen beibehalten haben; so findet man auch noch in den Porzellanerdegruben von Limoges mitten in der verwitterten Masse gesunde und unangegriffene Stellen. Diese Einwürfe verlieren

ihr Gewicht, wenn man bedenkt, wie sehr an sich scheinbar unwichtige Ursachen, welche das Ansehen einer Substanz in nichts verändern, hinreichen, um deren Eigenschaften und Zusammenhang zu modifiziren. Die gehärteten oder langsam erkalteten Metalle, die gekühlten oder nicht gekühlten Gläser sind ganz bekannte Beispiele dieser Art, und alle diese Körper verlieren, mit der Zeit und durch den Einfluss von sehr geringen Umständen, die Eigenschaften, welche sie durch den Zustand, den man als den gezwungensten ansehen kann, erlangt haben. Ich erinnere hierbei noch, dass die gekühlten Gläser ebenfalls durch die Länge der Zeit, selbst wenn man sie sehr tief vergraben hat, sich in sehr dünne, irisirende, zerreibliche Schüppchen abschiefern, wodurch sie sich dem Zustande wirklich krystallisirter vulkanischer Fossile nähern; häufige Beispiele dieser Art geben uns die antiken Gefässe, welche man in den Sarkophagen findet u. a.

IV. Produkte der chemischen Zerlegung.

Um die Wirkungen, welche die Verwitterung begleiten, mehr beleuchten zu können, müssen wir die Produkte derselben untersuchen, um die Mittel, welche die Natur dabei in Anwendung bringt, besser würdigen zu können.

Berthier, dem wir so viele Arbeiten über die in der Natur vorkommenden Thonsilicate verdanken, und der endlich die Verhältnisse derselben so gut aufgeklärt hat, richtete auch sein Augenmerk auf die Porzellanerde. Er zeigt, wie Gehlen, dass nicht allein gewisse Antheile von Kali und Kieselerde bei der Zersetzung entfernt worden sind, sondern auch, dass dadurch der Feldspath $K A_3 S_{12}$ in zwei Theile zerfällt, in einem $A_3 S_3$, welcher übrig bleibt und in einem $K S_9$, welcher verschwindet.

Ich habe eine Reihe neuer Analysen über die Porzellanerde gesammelt und diese Ansicht auf sie angewendet, wie es Berthier gethan hat. Dieses führte mich endlich auf den Gedanken, die Analysen der Porzellanerden, nach den davon abgeleiteten Formeln, in zwei Gruppen zu theilen. Die Analysen von Porzellanerde, welche zur ersten Gruppe gehören, sind folgende:

Porzellanerde	von Sachsen,	von St. Yrieix
Kieselerde . .	52,00	46,80
Thonerde . .	47,00	37,30
Kali	–	2,50
Eisenoxyd . .	0,33	–
Wasser . . .	–	13,00
	99,33	99,60

Berechnen wir aus diesen Resultaten den dem Kali entsprechenden unverwitterten Feldspath, so haben wir:

Porzellanerde		von Sachsen,		von St. Yrieix	
Kalihaltiger Feldspath.	Kieselerde .	–	0,00	9,79	15,01
	Thonerde .	–		2,72	
	Kali . . .	–		2,50	
Silicat im Ueberschuss, freie Oxyde und Wasser.	Kieselerde .	52,00	99,33	37,01	84,59
	Thonerde .	47,00		34,58	
	Eisenoxyd .	0,33		–	
	Wasser . .	–		13,00	
			99,33		99,60

Die erste Analyse giebt für die Kieselerde und die Thonerde das Verhältniss 52: 47, die zweite 51, 69: 48, 31. Beide nähern sich so ziemlich dem Verhältnisse 52: 48, welches das Silicat A S giebt, wesshalb Berthier sie unter dieser Formel vereinigte.

Die erste dieser Porzellanerden ist von Rose Vater untersucht worden; ich kenne ihren Fundort nicht genau, doch ist es wahrscheinlich, dass sie von Aue in Sachsen stammt.

Die zweite analysirte Berthier; sie war zu Sèvres durch Decantiren bereitet worden, und besass eine vollkommen weisse Farbe:

Die Porzellanerden der zweiten Gruppe sind:

	Passau	Meissen	St. Tropez	England
Kieselerde	55,00	52,80	55,80	50,20
Thonerde .	42,00	31,20	26,00	37,00
Kali . . .	–	2,20	8,20	1,60
Bittererde .	–	1,60	0,50	0,20
Kalkerde .	1,00	–	–	–
Eisenoxyd	1,00	–	1,80	–
Wasser .	–	10,00	7,20	11,00
	99,00	97,80	99,50	100,00

Berechnen wir hier, wie vorhin, den dem Kali, der Kalk- und Bittererde entsprechenden Feldspath, so haben wir:

		Passau	Meissen	St. Tropez	England	
Kalkhaltiger Feldspath.	Kieselerde	-	8,62	32,14	6,27	
	Thonerde	-	2,39	8,94	1,74	9,61
	Kali	-	2,20	8,20	1,60	
		0,00	13,21	49,28		
Bittererdehaltiger Feldspath,	Kieselerde	-	14,32	4,47	1,79	
	Thonerde	-	3,98	1,24	0,49	2,49
	Bittererde	-	1,60	0,50	0,20	
		0,00	19,90	6,21		
Kalkhaltiger Feldspath	Kieselerde	6,48	-	-	-	
	Thonerde	1,50	-	-	-	0,00
	Kalkerde	1,00	-	-		
		9,28	0,00	0,00		
Silicat im Ueberschuss; freie Oxyde, Wasser	Kieselerde	48,50	29,86	19,19	42,14	
	Thonerde	40,20	24,83	15,82	34,77	87,91
	Eisenoxyd	1,00	-	1,90	-	
	Wasser	-	10,00	7,20	11,00	
		89,72	64,69	44,01		
		99,00	97,80	99,50		100,00

Die erste dieser Porzellanerden kommt von Passau in Baiern; sie wurde decantirt und von Gehlen analysirt.

Die zweite rührt von der Zersetzung eines Porphyr-Gesteins her; sie ist schön weiss, sehr mit Quarz untermengt, welchen Berthier vor der Analyse durch Decantiren entfernt hat.

Die dritte bildet ein 12 bis 14 Meter mächtiges im Glimmerschiefer eingeschlossenes Lager; sie ist sehr unrein und enthält viel Eisenoxyd. Sie ist auch von Berthier analysirt worden.

Die vierte ist von De la Planche, früherm Elève de l'Ecole des mines untersucht worden; sie fühlt sich sehr zart an.

Wir besitzen noch andere Analysen der Porzellanerde, wie die von Vauquelin (Bulletin philomat., No. 26) u. A.; aber wegen des zu grossen Gewichts-Verlustes oder Ueberschusses, welcher sich in den Analysen zeigt, gestatten sie keine Berechnung. Suchen wir nun in diesen von verschiedenen Chemikern angestellten Analysen, von Porzellanerden verschiedenen Ursprungs, das Verhältniss zwischen den Quantitäten der Kieselerde und Thonerde des zurückgebliebenen Theils, so erhalten wir:

	Passau	Meissen	St. Tropez	England
Kieselerde	54,69	54,59	54,50	54,79
Thonerde	45,31	45,41	45,50	45,21
	100,00	100,00	100,00	100,00

welche Zahlen ziemlich genau mit 55, 30 und 44, 70, welche die Formel $A^3 S^4$ giebt, übereinstimmen, um annehmen zu können, dass der kalihaltige Feldspath $K A^3 S^{12}$ in zwei Theile zerfallen ist, nemlich in $A^3 S^4 + K S^8$. Der erste ist zurückgeblieben und der zweite, wie vorhin, fortgegangen, nur mit dem Unterschiede, dass dann viel mehr Kieselerde mit fortgeführt wurde. Wir dürfen vielleicht annehmen, dass die letzteren Porzellanerden noch nicht das Maximum der Verwitterung erreicht haben, und dass alle darnach streben den Grad der Sättigung der ersten Gruppe zu erlangen. Doch erlaubt uns die Beständigkeit der obigen Zahlen anzunehmen, dass zwischen dem unverwitterten Feldspathe $K A^3 S^{12}$ und der vollkommenen Porzellanerde A S ein ziemlich beständiger intermediärer Zustand, $A_3 S_4$, Statt findet, welcher aber vielleicht von verschiedenen Varietäten dieser Mineralspecies abhängig ist.

Berücksichtigen wir das chemisch verbundene Wasser und abstrahiren von dem im Eisenoxydhydrat enthaltenen, so geben uns die obigen Analysen folgende Resultate:

	Erste Gruppe.	Zweite Gruppe.		
	St. Yrieix	St. Tropez	Meissen	England
Kieselerde	43,75	45,79	46,16	47,93
Thonerde	40,88	37,76	38,38	39,55
Wasser	15,37	16,45	15,46	12,52
	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Tabelle zeigt uns, dass diese eigentlichen Porzellanerden der Gattung Halloïsit der hydratischen Thonerdesilicate von Berthier analog sind. Wirklich sind die der zweiten Gruppe entsprechenden Quantitäten Sauerstoff für die Porzellanerden von

	St. Tropez	Meissen	England
Kieselerde	23,79	23,98	24,90
Thonerde	17,63	17,92	18,46
Wasser	14,62	13,74	11,13

im Mittel folgende:

Sauerstoff der Kieselerde	24,22	Verhältniss 4
– der Thonerde	18,00	– 3
– des Wassers	13,19	– 2

was die Formel $S_4\ A_3 + Aq_2$ giebt, welche sich in $S_4\ A_2 + A\ Aq_2$, oder in $S_4\ A_2\ Aq + A\ Aq$ zerlegen lässt, angenommen, dass Wasser mit dem Thonerdesilicat chemisch verbunden ist. Wir hätten also hier eine neue, neben dem Halloïsit stehende Gattung, welche sich nur durch 3 Atome Wasser unterscheidet.

Das Dasein des Thonerdehydrats, welches wir in diesen Formeln mit dem Silicate verbunden annehmen, wird bis zu einem gewissen Punkte durch die vergleichenden Versuche gerechtfertigt, welche ich, durch Behandeln der Porzellanerde von St. Yrieix, des thonigen Rückstandes eines sehr stark verwitterten Basaltes von Chuquet de Perra Signada aus der Gegend von Pontgibaud, und endlich des hydratischen Silicates aus den Bergwerken von Huelgoët in der Bretagne mit Aetzkalilauge angestellt habe. Alle drei traten eine ziemliche Menge Thonerde ab, und überdies löste sich auch in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure eine gewisse Quantität Thonerde aus der Porzellanerde auf, ohne dass diese dadurch vollständig zersetzt wurde. Doch lässt sich andererseits annehmen, dass die hy-

dratischen Thonerdesilicate theilweise durch die genannten Säuren zersetzt werden. Die obigen Formeln sollten nur eine Art angeben, wie man sich die genannten Mineralien in ihrer Zusammensetzung vorstellen könnte.

Die Porzellanerde von St. Yrieix, welche zur ersten Gruppe gehört, giebt, für die Quantitäten des Sauerstoffs, folgende Verhältnisse:

Kieselerde	22,73	11
Thonerde	19,09	9
Wasser	13,66	6

ein Resultat, welches übrigens nicht einfach genug ist, um in eine Formel übertragen werden zu können.

Ich bemerke dabei, dass man auf diese Formeln zur Zeit noch kein zu grosses Gewicht legen, sondern sie nur als vorläufige Haltpunkte betrachten darf, während unsere analytischen Untersuchungen der zahlreichen natürlichen Hydrosilicate das wahre Ziel aufsuchen müssen.

Was, nach den Bemerkungen von Berthier, besonders dazu beiträgt die Resultate unsicher zu machen, ist eine gewisse Quantität Wasser, welches, ohne chemisch verbunden zu sein, dennoch hartnäckig zurückgehalten wird, so dass man nicht weiss, bis zu welchem Grade man das Trocknen treiben soll.

Einige werden durch längeres Austrocknen an der Luft ungemein hart, während sie, noch im Boden, weich und zähe gewesen waren, welche Eigenschaft sie selbst durch längeres Liegen unter Wasser nicht mehr erlangen können, wenn sie sie einmal verloren haben. Die getrockneten Erden entwickeln nur anfangs, bei ihrem Eintauchen in Wasser, einige Gasbläschen, mit einer Art Aufbrausen, und zerfallen dann. Mehrere andere Fossile neptunischen Ursprunges, wie die Feuersteine, gewisse Specksteine, der Andalusit von Herzogau und selbst Gebirgsarten, wie die Molassen und gewisse Arkosen besitzen diese Eigenschaft in grösserem oder geringerem Grade. Es ist wahrscheinlich, wenigstens zum Theil, dass von einer ähnlichen Ursache die Dauerhaftigkeit der Bauten, bei welchen zum Verbinden der Sandsteine grobe Porzellanerde angewendet wird, abhängig ist.

Bis jetzt erstreckten sich unsere Beobachtungen blos auf Porzellanerden, aus dem Feldspathe der primitiven Gesteine,

und ich begnügte mich blos mit der Andeutung, dass die basaltischen Gesteine eine ähnliche chemische Modification erleiden. Unter den zahlreichen Beispielen dieser Art, welche uns die Auvergne darbietet, erwähne ich blos den untern Theil der Basaltformation von Chuquet de Perra Signada. Man findet daselbst mitten unter den durch Eisenoxydhydrat gelb gefärbten Hydrosilicat-Lagen sehr viele Adern von sehr reinem, weissem Lenzinit und die ganze Masse ist mit dem Basalte innig verbunden. Wie man weiss, gehört aber der Lenzinit zur Gruppe des Halloïsits von Berthier.

Die Diabasen oder Hornblendegesteine verwandeln sich ebenfalls in eine zart anzufühlende Erde, welche man als Walkererde gebrauchen kann, wie die Gesteine von Roswein, Wartha und Riegelsdorff. Ferner geben auch die Serpentingesteine erdige Substanzen, welche alle Charaktere der hydratischen Silicate besitzen. Obgleich wir noch keine genauen Analysen von diesen Körpern haben, so scheinen sie mir doch einiger Aufmerksamkeit werth zu sein.

Da die Endresultate der Verwitterung offenbar für alle Fossile bestimmt vulkanischen Ursprungs gleich sind, so bleibt kein Zweifel übrig, dass eine gleiche Wirkung, wie die, welche sich so deutlich beim Basalte zeigt, auch bei den andern Gesteinen Statt finde, nur dass diese bald schneller bald langsamer vor sich geht.

V. Chemische Wirkungen, denen man die Umwandlung der vulkanischen Gesteine in Hydrosilicate zuschreiben kann.

Unsere Aufgabe, diese chemischen Wirkungen zu erklären, wird gegenwärtig sehr vereinfacht, weil wir die Verhältnisse zwischen der ursprünglichen Substanz und den Produkten kennen, und wir gesehen haben, wie sich die grosse Löslichkeit der verwitterten Fossile erklären lässt. Zur grössern Sicherheit erwähne ich hier noch die ältern Beobachtungen von Guellard und Réaumur, welche zeigten, dass der Feldspath durch den ersten Grad der Verwitterung ein schwach rosenfarbiges Ansehen und einen salzigen Geschmack erlange, welcher letztere beim weitern Verwittern verschwindet. Dies

ist von Brard bestätigt worden, und auch ich habe schon die Efflorescenzen erwähnt, welche ich selbst beobachtet habe.

Der jetzige Standpunkt der Wissenschaft erlaubt nun keine andere Ursache für die Entfernung des Alkalis anzunehmen, als die Dazwischenkunft einer überwiegenden Verwandtschaft. Das Wasser, das übrigens eine so wichtige Rolle bei diesem Processe spielt, scheint mir für sich ohne Wirkung auf die Silicate zu sein, und suchen wir eine Säure, so finden wir, dass die einzige, welcher man wegen ihres allgemeinen Vorkommens diese Wirkung zuschreiben könnte, die Kohlensäure ist. Von allen Bestandtheilen unserer Atmosphäre ist die Kohlensäure derjenige, der in grösserer Quantität, sowohl vom Wasser als auch von porösen Körpern, wie von ganz verwitterten und erdigen Gesteinen, absorbirt und condensirt wird. Sie wirkt kräftiger als die Kieselerde, und reagirt folglich so auf die Silicate, dass sie den electronegativen Bestandtheil entfernt, und sich vorzugsweise der löslichsten und stärksten Basen bemächtigt, wie wir dies bei den Betrachtungen über die verschiedenen Analysen gesehen haben, welche uns durch ihre Uebereinstimmung zeigten, dass die Kalk- und Bittererde-haltigen Feldspathe mehr als die andern der Verwitterung widerstanden hatten. Dieses stimmt übrigens mit der Annahme der älteren Mineralogen, dass die Feldspathe mit alkalischer Basis am wenigsten dauerhaft sind, überein.

Die auf diese Weise frei gewordene Kieselerde ist immer gallertartig und folglich in Wasser, in kohlensaurem Wasser, in den Alkalien und ihren kohlensauren Salzen auflöslich; sie geht also in dem Maasse fort, als sie von den Tagewassern aufgenommen wird, um sich anderswo anzusammeln und, je nach den Umständen, krystallisirten Hyalit, Kieseltuffe, Achate, Opale, Calcedone, oder wahrscheinlich auch Silicate der neuern Formation, wie Mesotype, Stilbite u. s. w. zu bilden.

Diese Zersetzung des Feldspathes, oder anderer Silicate, wird sehr durch die Gegenwart von Spuren von Eisenoxydul oder Manganoxydul, welche so allgemein in Verbindung mit den Mineralien vorkommen, begünstigt. In der That wird durch das höhere Oxydiren dieser Körper die Neutralität zerstört, es bildet sich ein unzusammenhängendes basisches Salz, welches die Kohlensäure, indem sie sich der Alkalien bemäch-

tigt, sättigt, und so schreitet die Einwirkung immer weiter fort. Endlich bleiben Hydrate von Eisen und Mangan und ein hydratisches Thonerdesilicat zurück, deren Beständigkeit und Zusammensetzung leicht durch die respectiven Verwandtschaften der Kohlensäure und Kieselerde erklärt werden können. Die beiden Säuren stehen ungefähr in demselben Verhältnisse, wie die Schwefelsäure und die Phosphorsäure; man weiss, dass der einfach phosphorsaure Kalk sich durch die Schwefelsäure nur in doppelt phosphorsauren Kalk zerlegen lässt, ausser bei Anwendung von besonderen Vorsichtsmaassregeln, wie Zugiessen von Alkohol zu den concentrirten Flüssigkeiten. Auf dieselbe Art scheint es sich mit den Silicaten, in Bezug auf die Kohlensäure zu verhalten; nur verhindert die schwache Löslichkeit der Kieselerde und ihre geringe Energie, dass sie ganz in der Verbindung bleibt, wie dies die Phosphorsäure thut. Der ganze Ueberschuss von Kieselerde, welcher erforderlich ist, um ein saures Silicat zu bilden, wird, bei dieser niedern Temperatur, blos auf eine andere Basis übergetragen und es bleibt, je nach den Umständen, ein Silicat A S oder A_3 S_4. Hieher gehören auch die Beobachtungen von Berthier, welche zeigen, dass die Kieselerde und Thonerde sich in gewissen Fällen so innig vereinigen können, dass die Thone z. B. höchstens die Hälfte ihres Gehaltes an Thonerde an andere Säuren, als die Schwefelsäure, abtreten. Um desto eher müsste also eine gewisse Gränze bei der Verwitterung Statt finden, welche die schwachen, von der Natur angewendeten Agentien nicht überschreiten können.

Das Freiwerden der Kieselerde in gallertartigem Zustande lässt sich, im gewöhnlichen Falle, schwer nachweisen, da dieselbe nach und nach durch das durchsikernde Wasser fortgerissen wird, und übrigens die Gemenge von Thonerde und Kieselerde, durch Behandlung mit Aetzkalilauge ein doppeltes, unlösliches Silicat bilden. Ich habe jedoch einen Versuch dieser Art mit einem sehr eisenhaltigen, verwitterten Gneiss, den Herr Becquerel in der Gegend von Limoges gesammelt hat, gemacht, und eine gewisse Quantität dieses Körpers erhalten, wahrscheinlich weil zu wenig Thonerde vorhanden war und die dreifache Verbindung sich nicht bilden konnte.

Um die zersetzende Wirkung der Kohlensäure in der Natur noch weiter zu zeigen, will ich folgende Beweise ihrer langsamen aber sehr mächtigen Einwirkung auf die Silicate anführen.

Man bemerkt im Thale von Chatelguyon in Auvergne, dass die zahlreichen Säuerlinge, welche aus allen Spalten des Granits hervorbrechen, eine solche auflösende Wirkung ausüben, dass sie das Gestein ausgehöhlt und kleine, unregelmässige Bassins gebildet haben, deren Wände mit Eisenoxydhydrat überzogen sind. Einen noch schlagenderen Beweis gab mir ein Gang in der Nähe der Minen von Barbuot bei Pontgibaud. Bei einer Versuchsarbeit auf diesem Gange im Sommer 1833 wurden die Bergleute durch einen ungemein heftigen Wasser-Strahl aufgehalten, welcher beim Sprengen des Gesteins plötzlich hervordrang. Am Aufbrausen desselben konnte man sogleich erkennen, dass das Wasser, wie gewöhnlich, mit stark condensirter Kohlensäure geschwängert war; überdies konnte man auch einige Tage lang, wegen des Ausströmens des Gases nicht in die Grube gelangen. Das Wasser, welches sogleich im Anfang ausströmte, enthielt eine Menge einer weissen, thonigen Masse suspendirt, was ihm ein dickes, milchiges Ansehen gab.

Ich begnüge mich mit dieser Bemerkung, da ich diese Erscheinung dem aus den Saalbändern ausgewaschenen Thone zuschreibe; nach und nach erschienen, wie gewöhnlich bei den Mineralwässern, ockerartige Absätze.

Als die Arbeiten wieder aufgenommen werden konnten, begab ich mich an Ort und Stelle. Ich fand die Luft noch sehr mephitisch, aber das Ausströmen des Wassers geschah nur noch stossweise, ein Zeichen, dass die Spannung des Gases nachgelassen habe. Ich fand, dass es durch eine Masse von sehr zelligem Schwerspath ausströmte. Erstaunt über die sonderbare Struktur desselben, da sie sich bei diesem Minerale in unsern Gängen nur selten gezeigt hatte, liess ich die Masse sorgfältig losbrechen, und es zeigte sich alsdann, dass sie bis zu einer gewissen Tiefe verwittert und selbst so sehr angefressen war, dass die krystallinische Form des Schwerspaths, wie beim moiré métallique, nur noch weit tiefer, blos gelegt war. Diese Erscheinung war also von derselben Art, wie die, welche Daniell beschrieben hat, indem er mit Hülfe verschie-

dener Auflösungsmittel die Textur einiger scheinbar compakter Körper blos legte. Da wir wissen, dass der Schwerspath mehr oder weniger durch die kohlensauren Alkalien angegriffen wird, erklärt sich diese Erscheinung im Ganzen sehr leicht.

Eine zweite Merkwürdigkeit, welche diese Schwerspath-Massen zeigten, war die auflösende Wirkung, welche diese sauern Wasser auf Bruchstücke von Talkschiefer geäussert hatten, die sich im Schwerspath eingeschlossen fanden. Sie waren zum Theil verwittert, zum Theil auch angefressen, und manchmal waren nur noch Quarzkörner oder Talkblättchen zu sehen. Andere lagen als lose Kerne in ihren Höhlungen, weil, wie gewöhnlich, das Anfressen auf der Oberfläche Statt gefunden hatte.

Ich lege um so mehr Gewicht auf die Untersuchung dieser Wirkung der Kohlensäure und der Salze, welche in den Quellen enthalten sind, da ich dadurch eine Menge, bis jetzt unerklärter, geologischer Erscheinungen zu lösen hoffe. Sie erklärt uns die Bildung einer Menge von Mineral-Produkten, welche aus verschiedenen Gesteinen entstehen, indem sie diesen Einflüssen ausgesetzt sind. Hieher gehören Allophan, Collyrit, Pholerit, Meerschaume, Fettbol von Freiberg, Kerolith und viele andere Verbindungen, welche ich hier nicht zu erwähnen brauche.

Uebrigens sind diese Verbindungen nicht das Resultat des alleinigen Einflusses der Kohlensäure und der kohlensauren Salze; sie können sich auch noch auf dem Wege der doppelten Zersetzung bilden, so oft salzhaltige Wasser in die Gesteine eindringen und gewisse Theile davon auflösen. So hat schon Guillemin die Bildung des Allophans in den Steinkohlengruben von Firmy durch das Eindringen eines schwefelsaure Salze enthaltenden Wassers erklärt. Ebenso scheint es sich mit dem kürzlich von Dufrénoy bekannt gemachten hydratischen Silicate aus den Minen von Huelgoet zu verhalten. Unter günstigen Umständen können diese Silicate der neuern Formation selbst krystallisiren. Auf diese Weise bilden sich wahrscheinlich die Mesotype, Laumonite, Chabasite, Stilbite und eine Menge anderer hydratischer Silicate, die sich auf jeder metallischen oder nicht metallischen Mineralspecies absetzen, wenn

sie ihnen nur eine Höhlung darbietet, in welcher sie krystallisiren können.

Wir sehen hieraus, dass uns noch eine grosse Aufgabe zu lösen übrig bleibt, nämlich, auf nassem Wege diese verschiedenen Species hervorzubringen, wie schon auf trockenem Wege die Darstellung der meisten Mineralien, deren vulkanischer Ursprung unverkennbar ist, bewirkt werden konnte.

Allgemeine Bemerkungen.

Im Laufe dieser Abhandlung bemühte ich mich, zwei Hauptthatsachen aufzustellen, nämlich: dass die Neigung zum Dimorphismus die Verwitterung der Fossile bewirke, und dass letzterer eine chemische Einwirkung nachfolge.

Diese Einwirkung ist von ausserordentlich veränderlicher Natur, je nach den vorhandenen Körpern; in manchen Fällen kann sie selbst null sein. Wenn ich sie mehr der Kohlensäure als jeder andern Säure zuschrieb, so geschah dies nur, weil ich mich hierin durch einige schon erwähnte Thatsachen unterstützt fand.

Was die Verwitterung betrifft, so geschieht sie noch bei vielen andern Körpern, wie folgende hervorstechende Beispiele zeigen: Die Schwefelkiese haben zwei Krystallformen, eine cubische und eine prismatische; sollte die letztere nicht ganz einfach eine unbeständige Form sein? denn bekanntlich ist sie sehr dem Effloresciren unterworfen, während die erstere ziemlich der Zersetzung widersteht, obgleich sie ihr gleich ist.

Der kohlensaure Kalk krystallisirt nach zwei Systemen; bald rhomboëdrisch, bald prismatisch. Die letztere Form bildet den Arragonit, und sie ist so wenig beständig, dass die Krystalle schon in Staub zerfallen, wenn man sie ein wenig erhitzt. Man findet auch in Auvergne ganze Massen, welche von selbst zerfallen, ohne sonstige Zersetzung zu erleiden.

Der Granat und Idocras sind gleich zusammengesetzt, doch von ungleicher Form. Der Granat scheint die minder beständige Form zu besitzen. Er zeigt sich sehr häufig verwittert, wie z. B. zu Framont; man kennt schon längst seine Neigung in zerreiblichen Zustand überzugehen, *(unreife Granaten)* während ich Massen von ganz verwittertem Gestein

gesehen habe, in welchem der Idocras ganz unangegriffen geblieben war.

Sollten nicht der Laumonit, der Leuzit und der Peridot, welche mehr oder minder schnell verwittern, sich in demselben Falle befinden?

Für den Augenblick mögen diese Andeutungen genügen; in der Folge hoffe ich einige geologische Schlüsse aus den von mir entwickelten Thatsachen ziehen zu können.

Pflanzenphysiologie und organische Chemie.

I.

Fortgesetzte Versuche und Erfahrungen über die Wirkung gebrannter erdiger Fossilien auf die Vegetation,

vom

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

Wenn uns mehrere bisherige Erfahrungen gelehrt haben, dass leicht durchglühete und gepülverte Thonarten das Wachsthum der Pflanzen befördern, so ist es eine für die Agrikultur wichtige Aufgabe, noch mehrere erdige Fossilien, welche sich in hinreichender Menge vorfinden, in dieser Hinsicht zu prüfen. Im 18ten Bande S. 325. des Erdmann'schen Journ. f. t. Chemie versprach ich, mich einer Reihe solcher Prüfungen zu unterziehen. Mit diesen Prüfungen habe ich nun im Verlaufe dieses Sommers (1834) den Anfang gemacht, und theile in dem Nachfolgenden die bei denselben gesammelten Erfahrungen mit.

Ich wählte zu der ersten Versuchsreihe zwei der in hiesiger Umgegend sehr frequenten Fossilien, den Gneis und den Thonporphyr. Von beiden Fossilien wurde eine zu Topfversuchen hinreichende Menge vier Stunden lang bei schwachem Rothglühefeuer (um jede Schmelzung zu verhüten) geglühet und grob gepülvert. Da ich zuerst die Wirkung dieser Fossilien auf die Vegetation für sich allein versuchen wollte, so brachte ich dieselben nicht in feiner Pulvergestalt,

indem ich befürchtete, dass eine solche durch Wasser feucht gehalten der Ausbreitung der Wurzeln als eine zu dichte Masse nachtheilig sein würde. Von beiden Fossilien wurde nun eine Quantität roh auf eben diese Weise gepülvert.

Zu den anzustellenden Vegetationsversuchen wählte ich gewöhnliche irdene Blumentöpfe von 9 Zoll Höhe und 7 Zoll Weite, deren Oeffnungen im Boden mit kleinen Thonscherben zugedeckt wurden. Ich füllte nun fünf solcher Töpfe, nämlich:

Nr. 1. mit 4 Pfd. rohem Gneuspulver,
Nr. 2. - gebranntem, -
Nr. 3. - rohem Porphyrpulver,
Nr. 4. - gebranntem - und
Nr. 5. zum Gegenversuch mit 4 Pfd. Ackererde von meinem Felde, welches, im Frühlinge 1833 mit gemischtem organischem Dünger angedüngt, Kartoffeln getragen hatte. Es ist dieselbe, mit deren Gehalte uns Hrn. Dr. Sprengels und meine Versuche (s. Erdmann's Journ. f. techn. und ökonom. Chemie B. 5. S. 33., B. 6. S. 347. und B. 9. S. 208.) bekannt gemacht haben.

Um vielleicht die Resultate der anzustellenden Versuche dereinst für die Agrikultur benutzen zu können, wählte ich zur Erziehung eine Varietät des Roggens (Secale cereale), welche ich seit einigen Jahren unter dem Namen: *englisches Sommerstauden-Korn* hier acclimatisirt habe.

Es wurden am 15ten April dieses Jahres in jeden Topf acht sorgfältig ausgesuchte, reife, völlig ausgebildete Körner in gehöriger Entfernung vertheilt, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll tief eingesteckt. Im Durchschnitt wogen acht dieser Körner 5 Gran, mit Abweichung einiger Bruchtheile darüber oder darunter.

Die Pflege des Wachsthums der ausgelegten Körner geschahe auf folgende Weise.

Die Töpfe mit ihrem Inhalte wurden an der Südseite meiner Wohnung, auf einem Gerüste, auf welchem sie den grössten Theil des Tages von der Sonne beschienen werden konnten, jenseits der Dachtraufe aufgestellt. Hier wurden sie theils durch den fallenden Regen feucht gehalten, und sobald es ihnen an diesem fehlte, wurden sie mit stets vorräthig gehaltenem *Regenwasser* im gleichen Maasse begossen. Fallenden Platzre-

gen und Gewitterstürmen wurden sie entzogen, und die aufwachsenden Pflanzen band ich, damit sie nicht einknicken konnten, gehörig an.

Das in den Monaten April bis August fallende Regenwasser wurde von Zeit zu Zeit chemisch geprüft, um die dabei gesammelten Resultate meiner grössern Arbeit über Meteorwässer einzuverleiben. Es zeigte immer einen Gasgehalt von 2,50 bis 2,65 p. C. und in diesem 30,4 bis 30,6 p. C. Sauerstoffgas, kaum erkennbare Spuren von Kohlensäure, stärkere oder schwächere Spuren von Pyrrhin, und höchst geringe von hydrochlorsauren und schwefelsauren Verbindungen.

Die atmosphärische Temperatur endlich war bekanntlich der Vegetation ungemein günstig, und nur vom 15. bis 22. April, so wie einige Tage um die Johanniszeit etwas kühle. Daher konnten meine Proben, wie es auch in hiesiger Umgegend auf den Feldern mit dem Sommerroggen der Fall war, vier Wochen früher als gewöhnlich reifen.

Die Beobachtungen, welche nun bei dem Wachsthum der in Rede stehenden Proben gemacht wurden, gaben folgende Resultate:

Am 20. April, mithin fünf Tage nach dem Auslegen, gingen sämmtliche Körner, jedoch, der kalten Witterung wegen, mit braunen Spitzen auf. Den 26. fingen diese, etwas gewachsen, bei wärmerer Witterung an zu grünen, und bis zum 30. war ein zweites Blatt hervor gesprosst. Bis dahin war in den verschiedenen Töpfen kein merkbarer Unterschied wahrzunehmen. Von nun an zeigte sich aber sehr bedeutende Verschiedenheit bei dem Fortgange der Vegetation, als

Nr. 1. *Roggen im rohen Gneuspulver.* Dessen Wachsthum blieb vom 9. Mai an sehr zurück. Die Halme alle einzeln waren höchst dünn, und zeigten am 30. Mai kleine Aehren; am 17. Juni Spuren von Blüthe. Am 20. Juli konnte man die Pflanzen theils abgestorben, theils reif nennen; die erstern waren noch grün aber trocken; die andern hatten die gewöhnliche Strohfarbe. Die Länge derselben betrug zwischen 1 Fuss (paris.) 5 Zoll, bis 1 F. 7 Zoll. Die Aehrchen gaben theils gar keine, theils kleine, gelblich-grüne, unausgebildete Körner, 14 an der Zahl, und nur 3, 10 Gran an Gewicht. Die ausgeleerten Aehren wogen 2 Gran; das zum Theil noch

grüne Stroh 19 Gran und die Wurzeln *) 9 Gran. Die Vegetation war also eine kümmerliche zu nennen und hatte etwa das $6\frac{1}{2}$fache organischer Masse in Vergleichung mit dem Gewichte der ausgelegten Körner gegeben. Die Vermehrung der Körnerzahl war zwar fast *zweifach*, allein das Gewicht der Körner noch nicht das der ausgelegten.

Nr. 2. *Roggen im gebrannten Gneuspulver.* Bei diesem ging die Vegetation ein *sehr merkliches* besser von Statten. Am 9. Mai zeigte sich das fünfte Blatt der Halme, jedoch ohne Nebenstauden. Am 28. Mai entwickelten sich zum Theil mittelmässige, zum Theil kleine Aehren, die vom 8. bis 16. Juni in Blüthe standen. Die Reife des Getreides war am 27. Juli erfolgt, und es hatten alle Halme und Aehren die Strohfarbe. Das Stroh hatte die Länge von 3 Fuss bis 3 F. 5 Zoll erreicht, war aber immer nur mittelmässig dick und zum Theil dünn zu nennen. Es wog 39,5 Gran. Die Körner, 65 an der Zahl, hatten zum Theil die gewöhnliche Grösse, zum Theil waren sie kleiner und wogen 25,5 Gran. Die leeren Aehren wogen 7,25 Gran, und die Wurzeln 12 Gran. Die gesammte organische Masse wog also fast 17 mal mehr, als die ausgelegten Körner, und diese hatten, in Hinsicht auf die Zahl das 18fache, und in Hinsicht auf das Gewicht das 5fache der Aussaat wieder gegeben.

Nr. 3. *Roggen im rohen Porphyrpulver.* Die Pflanzen blieben vom 9. Mai an sehr zurück, wuchsen jedoch ein wenig besser als die Nr. 1., traten am 30. Mai in kleine Aehren, welche vom 15. Juni an spärlich blüheten. Am 26. Juli hatten die Pflanzen, ohne abgestorben zu sein, die Reife erreicht. Sie waren auch nur kümmerlich ausgebildet zu nennen, und maassen 1 Fuss 9 Zoll bis 1 Fuss 11 Zoll. Das Gewicht des Strohes derselben betrug 22 Gran; die Zahl der kleinen Körner 39 Stück, und deren Gewicht 9,5 Gran. Die entleerten Aehren wogen 3,1 Gran und die Wurzeln 9 Gran.

*) Die Wurzeln in den vier Töpfen mit humusleeren Fossilien waren äusserst feinfasrig, hatten sich bis zum Boden der Töpfe, wo sie noch eine Art von Filz bildeten, gleichsam *Nahrung suchend* nieder gezogen; die Wurzeln von Nr. 5. hingegen waren oben stärker, und ihre bei weitem nicht so feinen Fasern reichten bis etwa in die Mitte der Ackererde des Topfes.

Das Gesammtgewicht der organischen Masse betrug mithin 43,6 Gran, oder das 8½fache der ausgelegten Körner, welche sich der Zahl nach fast um das 5fache, dem Gewichte nach aber nur um das fast Doppelte vermehrt hatten.

Nr. 4. *Roggen im gebrannten Porphyrpulver.* Die Vegetation desselben verhielt sich kaum von der Nr. 3. verschieden, und gab Getreide von der Länge von 2 Fuss 5 Zoll bis 2 Fuss 7 Zoll. Das Stroh wog 29,55 Gran; die Körner, 40 an der Zahl, wogen 11,5 Gran, und die Wurzeln 10,5 Gran, so wie die leeren Aehren 3,9 Gran. Die gesammte Pflanzenmasse wog also 54,45 Gran, und hatte sich nahe um das 11fache vermehrt. Die Körnervermehrung betrug der Zahl nach 5, und dem Gewicht nach reichlich das Doppelte.

Nr. 5. *Roggen in fruchtbarer Ackererde.* Er zeigte vom 9. Mai an eine weit kräftigere Vegetation als alle vorhergehenden Proben. Zwei der Pflanzen erhielten von dieser Zeit an, die eine zwei, die andere eine Nebenstaude. Die Halme trieben weit stärker und standen am 30. Mai in völlig ausgebildeten, grösstentheils 3 bis 4 Zoll langen Aehren. Am 9. Juni fingen diese reichlich zu blühen an, und am 30. Juli hatten sämmtliche Pflanzen die gehörige Reife erlangt. Die Länge derselben betrug mit den Aehren 4 Fuss bis 4 Fuss 5 Zoll. Das Gewicht des starken Strohes betrug 220 Gran. Die Aehren waren grösstentheils voll, und in einer der grössten zählte ich 43 Körner. Ueberhaupt aber erhielt ich 298 Körner, deren Gewicht 107,5 Gran betrug. Die entleerten Aehren wogen 28,12 Gran und die Wurzeln 42 Gran. Die Vermehrung der organischen Masse betrug daher auf 5, als Gewicht der ausgelegten Körner, 397,62, oder das 79fache. Die Körner hatten sich, der Zahl nach, um das 37fache, und dem Gewichte nach, um das 21fache vermehrt.

Resultate der vorstehenden Versuche.

1. Wie zu erwarten stand, erfolgte die vollkommenste Vegetation des Sommerroggens in fruchtbarer Ackererde. Dass diese ein so sehr ausgezeichnetes Resultat in Vergleichung mit dem gewöhnlichen Ertrage auf fruchtbaren Aeckern, wo man sehr zufrieden ist, wenn man in hiesiger Gegend das achte bis neunte Korn der Aussaat wieder erhält, lieferte, erklärt

sich leicht daraus, dass lauter völlig ausgebildete Körner gelegt wurden; dass jedes Korn vermöge sorgsamer Behandlung aufging, und es den sämmtlichen Pflanzen nie an der gehörigen Menge von Feuchtigkeit fehlte, so wie durch andere Zufälligkeiten als Kälte, übertriebene Nässe, Entwendung durch Thiere, Unterdrückung durch Unkraut u. s. w. nichts verloren gehen konnte. Demohngeachtet blieben noch manche der Pflanzen im Ertrage zurück. Denn wenn alle Aehren, wie eine der grössten, 43 Körner enthalten hätten, so musste der Ertrag 473 Körner oder das 43fache sein.

2. Sehr merklich wuchs der Sommerroggen besser im gebrannten, als im rohen Gneus. Im ersteren zeigte er eine fast mittelmässige, im letzteren eine höchst kümmerliche Vegetation.

3. Weit weniger verschieden ergab sich das Wachsthum dieses Getreides im rohen und gebrannten Porphyr; in beiden wuchsen zwar die Pflanzen besser als im rohen Gneuse; aber selbst die etwas bessere Vegetation im gebrannten Porphyr erreichte noch die im gebrannten Gneuse erhaltene, fast mittelmässige, trotz aller Pflege nicht.

4. Hat nun der gebrannte Gneus schon für sich allein sich vortheilhaft wirkend auf das Wachsthum des Roggens gezeigt, so steht zu hoffen, dass derselbe in Verbindung mit fruchtbarer Ackererde die Fruchtbarkeit der letztern noch erhöhen werde, und es sind bereits die nöthigen Anstalten getroffen worden, im künftigen Sommer einen Versuch mit 4 bis 5 Centnern dergleichen vorbereiteten Gneuses auf dem Felde bei Erziehung von Sommerroggen anstellen zu können, wonach es sich finden wird, ob man dieses Fossil wirklich im Grossen für hiesige Gegend als mineralisches Düngmittel wird empfehlen können.

5. Wir ersehen übrigens von Neuem aus den vorhergehenden Versuchen, dass sich die Pflanzen auch ohne eigentlichen organischen Dünger im Boden, obgleich weniger vollkommen, leidlich ausbilden können, und dass diese Ausbildung in verschiedenen Mineralien abweichend besser und schlechter erfolgt. Das Atmosphärgas mit seiner Kohlensäure und seinen Staubtheilchen, so wie das atmosphärische Wasser mit seinem Pyrrhin sind die Mittel zur Bildung der organischen Masse.

Die salzigen und erdigen Bestandtheile erhalten sie ebenfalls aus dem atmosphärischen Wasser, so wie aus den Sonnenstäubchen und durch die Wurzeln aus der Erde selbst. Im Ganzen aber fehlt es unter solchen Umständen immer an zersetzbaren organischen Stoffen im Boden, und die Pflanze bleibt, wie der Baum aus einer Felsenritze wachsend, nur kümmerlich.

Welches übrigens die Ursache sein dürfte, warum das Durchglühen des Gneuses, weniger des Porphyrs, dessen Vegetationskraft erhöhet, darüber enthalte ich mich vor der Hand aller hypothetischen Vermuthungen. Ich werde in der Folge auf mögliche Ergründung derselben bedacht sein, und verweise einstweilen meine Leser in dieser Hinsicht auf dasjenige, was in neuern Zeiten die Wirkung des gebrannten Thons betreffend in Erdmann's *Journal*, so wie in meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln* verhandelt worden ist.

Wir müssen zuvor noch mehrere Thatsachen aufsuchen, ehe wir über diesen Gegenstand mit völliger Gewissheit urtheilen können, und ich werde künftig meine Versuche mit noch mehreren erdigen Fossilien fortsetzen, so wie ich Chemiker, die sich gern mit Agrikulturchemie beschäftigen, zu ähnlichen Versuchen auffordere.

II.

Ueber die Stärke.

Auszug aus einem der Akademie der Wissenschaften zu Paris über mehrere Abhandlungen der Herren Payen und Persoz, Couverchel, Guérin-Varry und Lassaigne abgestatteten Berichte

von

Dulong, Dumas, Robiquet und Chevreul

Berichterstatter

(L'Institut 2e. ann. Nr. 62. p. 236.)

Man darf es nicht auffallend finden, dass die Stärke, welche eine so wichtige Rolle in der Oekonomie der Natur und in den Künsten spielt, zu jeder Zeit, wo die Fortschritte der Wissenschaft sie unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten gestattete, zu einer Menge von Untersuchungen Veranlassung gegeben hat. In den letztverflossenen Jahren besonders sind

viele Arbeiten über diesen Gegenstand von mehreren jungen Chemikern der Akademie vorgelegt worden. Hiebei geschah es auch, wie immer, wenn mehrere Beobachter sich mit demselben Gegenstande beschäftigen, dass die Beobachtungen nicht mit einander übereinstimmten und dass mehrere sich um die Ehre der ersten Entdeckung stritten. Es hat daher die Akademie eine Commission zur Prüfung der ihr vorgelegten Arbeiten niedergesetzt.

Dieser Bericht zerfällt in zwei Abschnitte; der erste enthält eine Uebersicht aller älteren Arbeiten über das Stärkemehl, der zweite bezieht sich auf die der Akademie neuerlich vorgelegten.

Erster Abschnitt.

Da die Stärke ein organisches Produkt ist, und von den Geweben, in denen sie enthalten ist, durch rein mechanische Mittel getrennt werden kann, so kann sie in anatomischer, physiologischer und chemischer Beziehung untersucht werden. Im ersten Falle betrachtet man ihre Form und Struktur, im zweiten die Art ihrer Bildung und Entwickelung, so wie die Rolle, welche sie bei der Vegetation spielt; im dritten endlich ihre Zusammensetzung; es wird untersucht, ob sie zusammengesetzt oder einfach ist, d. h. ob die Stärke sich in mehrere unmittelbare Bestandtheile zerlegen lässt oder nicht.

1. *Die Stärke in anatomischer Beziehung.* Die ersten, uns bekannten Untersuchungen über die Form und Struktur der Stärke wurden 1716 von Leuwenhoeck angestellt. Er fand durch das Microscop, dass ihre Form in kugeligen Körnchen bestehe, und dass jedes Körnchen aus einer Hülle oder einem Tegument und einer innern, sehr von letzterer verschiedenen Substanz, zusammengesetzt sei. Diese innere Substanz hielt er für den allein nahrhaften Bestandtheil. 1795 dehnte L. Howard die Resultate seiner Untersuchungen über den Saamenstaub auch auf die Stärke aus und lehrte, dass diese Produkte organisirt und im Wesentlichen aus Gefässen und einem innern Parenchym gebildet seien.

Im Jahre 1812 fand Villars, dass die Kartoffelstärke aus eirunden Kügelchen bestehe, und dass, wenn diese zwischen zwei polirten Spiegeln gedrückt würden, sie doch

immer kugelförmig erschienen, aber das Wasser stärker anzogen als früher. Er fand die Kügelchen der Waizenstärke dreimal kleiner, weniger durch die Hitze zersetzbar, von geringerem Wassergehalt und weniger geneigt, Wasser abzugeben, als wieder aufzunehmen.

Raspail machte in den Jahren 1825, 1829 und 1830 eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen über die Stärke aus verschiedenen Pflanzen bekannt. Er gelangte zu demselben Resultate, wie Leuwenhoeck, nemlich, dass jedes Stärkekörnchen aus einer Hülle und einer innern Substanz bestehe, von welcher er angiebt, dass sie mit dem arabischen Gummi identisch sei. Er beschrieb die mannigfaltigen Formen, welche die Stärke aus einer und derselben Pflanze zeigt, und bestimmte die Dimensionen der Körnchen von vielen Gattungen von Stärke. Wenn man, seinen Beobachtungen zufolge, Stärkemehl auf einem Eisenbleche gehörig erhitzt, und dann in schwach alkoholhaltiges Wasser unter das Microscop bringt, so bemerkt man mitten in der Flüssigkeit rasche Strömungen nach verschiedenen Seiten, welche Körnchen von Stärke mit fortreissen, und man sieht dann einen langen Streifen einer auflöslichen Substanz aus jedem Körnchen heraustreten. Zuletzt bleiben nur noch faltige Bläschen zurück, deren Durchmesser nicht viel grösser ist, als das Körnchen, von dem sie herrühren. Erhitzt man die Körnchen *mitten im Wasser* auf einem unter das Microscop gebrachten Uhrglase, so sieht man die Stärkemehlkörnchen gleichfalls sich ausleeren. Jede chemische Reaktion, *welche eine gehörige Wärme entwickelt*, bringt dieselbe Wirkung hervor, wenn sie mitten in einem mit Stärke gemengten Wasser vor sich geht. Endlich betrachtet Raspail die Hülle der Stärke als eine in siedendem Wasser unauflösliche Substanz, die aber in demselben die Gestalt von Kügelchen annimmt.

2. *Die Stärke in physiologischer Beziehung.* Nach Raspail ist in der Fruchthülle der grasartigen Gewächse, welche vor der Befruchtung Stärke giebt, nachher keine mehr enthalten, weil sie dieselbe an das Perisperm abgiebt. Hier sammelt sie sich dann während des Reifens der Frucht an, um später, wenn das Keimen beginnt, zur Entwickelung des Embryos zu dienen.

Raspail hält die Stärkekörnchen für Zellen (wahrscheinlich von holziger Substanz), welche, wie alle Pflanzenzellen, im Innern einer andern Zelle wachsen und Gummi ausbilden, auf dieselbe Art wie die andern Oel, Harz u. s. w. Nach dieser Ansicht ist die Stärke also ein Organ. Auch Andere betrachten die Stärke als ein Organ, wegen ihrer Wirkung beim Keimen, oder, allgemeiner, bei der Entwickelung derjenigen Theile der Pflanzen, welche mit ihm in Verbindung stehen, wegen der organischen Struktur ihrer Hülle und des Zusammenhangs dieses Gewebes mit der Pflanze in welcher sie gebildet worden ist.

Ist diese Ansicht aber auch bewiesen? Wir sind nicht dieser Meinung, da es Physiologen giebt, welche mit dem Worte *Organ*, nur *einen Zusammenhang von Geweben, welche eine bestimmte Form zeigen und zusammenwirken, um eine Funktion der Lebensthätigkeit zu erfüllen*, bezeichnen. Es ist aber noch nicht ausgemacht, ob die Stärke eine solche Rolle bei der Vegetation spielt. Es genügt nicht allein, dass die Anatomie die Stärke als ein organisirtes Gewebe anerkannt, dass die Physiologie die Umwandlung eines Theils der Substanz in gewisse, zur Entwickelung der ganzen Pflanze, oder nur eines ihrer Theile, nothwendige Produkte gezeigt hat, um die Stärke als ein Organ und nicht als ein einfaches Produkt der Organisation betrachten zu können.

3. *Die Stärke in chemischer Beziehung.* Die Geschichte der Chemie der Stärke theilt sich in drei Perioden; in der ersten betrachtete man sie nach der Theorie von Stahl, und in der andern nach den Ansichten von Lavoisier. In der zweiten Periode wird sie noch als ein einziger unmittelbarer Bestandtheil betrachtet, in der dritten hingegen, vom Jahre 1825 an, zu welcher Zeit Raspail seine Untersuchungen bekannt machte, hielt man sie allgemein für eine Substanz, welche aus mehreren unmittelbaren Bestandtheilen zusammengesetzt ist.

In der zweiten Periode rechnete man sie noch unter die Zahl der unmittelbaren Bestandtheile der Pflanzen; man nahm an, dass sie aus einer Verbindung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, in bestimmten Verhältnissen, bestehe.

Wenn wir uns mit den Umwandlungen beschäftigen, welche die Stärke, durch die Anordnung ihrer kleinsten Theilchen oder ihrer Elemente, erleidet, so haben wir eine grosse Reihe von wichtigen Thatsachen durchzugehen.

(Hier geht der Berichterstatter, Hr. Chevreul, in sehr interessante, aber leider nur zu lange Details über. Wir deuten desshalb hier blos die, in dieser Periode gemachten, Entdeckungen, mit Angabe des Autoren, an: 1. *Verwandlung der Stärke in eine in kaltem Wasser lösliche Substanz durch die Hitze*, Vauquelin, B. Lagrange, 1811; Lassaigne, 1819; Couverchel, 1821; Robiquet, 1822; 2. *Verwandlung der Stärke in eine zuckerartige und eine gummiartige Substanz, durch die Säuren*, Kirchhoff, 1811; Vogel, 1812, 1815; Théodore de Saussure, 1814; Couverchel, 1819; 3. *Verwandlung der Stärke in eine zuckerartige Substanz durch das Gluten*, Kirchhoff 1816; Mathieu de Dombasle; 4. *Verwandlung des der freiwilligen Zersetzung überlassenen Stärkemehlkleisters in eine zuckerartige und in andere Substanzen*, Th. de Saussure, 1818; 5. *Wirkung der gekeimten Gerste auf die Stärke*, Dubrunfaut, 1823. Hr. Chevreul geht dann zu den Arbeiten der dritten Periode über.)

Im Anfang dieser Periode stehen die Arbeiten von Raspail über die unmittelbare Analyse der Stärke. Dieser Chemiker schreibt der löslichen Substanz folgende Eigenschaften zu: Sie ist neutral; die wässerige Lösung derselben hinterlässt beim Abdampfen einen Rückstand, der von Jod nicht gebläut wird; es ist *arabisches Gummi*. Wenn dagegen die Auflösung, welche man durch Auskochen von Stärke mit Wasser erhält, mit Jod zusammen gebracht wird, so bläut sie sich, weil die Stärke eine, mit dieser Eigenschaft begabte, flüchtige Substanz an das Wasser abgetreten hat. Der Beweis, den Raspail dafür angegeben hat, ist, dass die zur Trockenheit abgedampfte Lösung eine in Wasser vollständig lösliche Masse zurücklässt, die sich mit Jod nicht blau färbt. Er glaubt, dass die meisten Substanzen, welche Th. de Saussure aus dem der freiwilligen Zersetzung überlassenen Stärkemehlkleister erhielt, nichts anderes als dieses Gummi und die mehr oder weniger modificirte Substanz seiner Hüllen war.

Raspail hat viele Versuche über die Einwirkung des Jods auf die Stärke angestellt. Zuerst, ehe er dessen Eigenschaft, die Stärke blau zu färben, einer flüchtigen, von der Stärke trennbaren Substanz zuschrieb, meinte er, dies rühre von einer innigen Adhäsion der Hüllen der Stärke an das Jod her. Er hat ferner aus seinen Beobachtungen zwei Anwendungen für die Technik vorgeschlagen. Die erste besteht darin, die Zeuge, statt mit Stärkemehlkleister, blos mit angefeuchteter gleichförmig auf die Oberfläche derselben vertheilter Stärke, zu steifen. Wird dann ein gehörig warmes Eisen darauf gebracht, so platzen die Stärkekörner, das Gummiwasser, welches daraus entsteht, verdampft bald und lässt eine dünne Lage von Gummi zurück, welche den Zeugen ihre Appretur giebt. Die zweite Anwendung bezieht sich auf das Leimen des Papiers. Bringt man einen Teig von Stärke, Terpenthinöl und Alaun in die Bütte, worin der Zeug sich befindet, taucht die Form hinein, und setzt den Bogen nach dem Schöpfen der Wärme aus, so platzen die Stärkekörner und das daraus hervordringende Gummi leimt das Papier durch die ganze Masse. Dasselbe Resultat erhält man mit Papier ohne Ende, wenn man es zwischen drei gehörig erhitzten Cylindern durchgehen lässt.

Wenn es durch Raspail's Beobachtungen bewiesen ist, dass sich in der Stärke eine in Wasser unlösliche und eine darin lösliche Substanz befindet, so kann man doch leicht einsehen, dass die Chemiker nicht gleich daraus schliessen konnten, dass die lösliche Substanz arabisches Gummi sei; denn letzteres giebt Schleimsäure und die Stärke nicht; Körper von solcher Verschiedenheit aber können durchaus nicht als gleichartig betrachtet werden. Ferner zeigt das arabische Gummi oder eine andere eben so lösliche Substanz bei weitem nicht alle Eigenschaften der Stärke, besonders diejenige, Kleister zu bilden.

Caventou prüfte 1826 die Arbeit von Raspail in chemischer Reziehung, und verwarf nicht allein die Gegenwart des arabischen Gummi's in der Stärke, sondern auch die einer in kaltem Wasser löslichen Substanz. Wenn Stärke durch Wasser von 100° aufgelöst wird, so geschieht dies deshalb, weil dieser Körper eine bedeutende Modifikation erleidet; er verwandelt sich in das Amidin von Th. de Saussure.

Guibourt fand im Jahre 1829 durch microscopische Beobachtungen die Ansichten von Raspail über die Struktur der Stärke bestätigt. Er verwarf jedoch dessen Meinung über die grosse Verschiedenheit, welche zwischen der Substanz der Hülle und der innern Substanz der Stärke existiren sollte. Seinen Beobachtungen zufolge liegt diese Verschiedenheit nicht in der chemischen Zusammensetzung, sondern blos in der verschiedenen Aggregation der kleinsten Theilchen eines und desselben Körpers. Denn beide Substanzen werden durch Jod gleichmässig gefärbt und haben sonst sehr viele Eigenschaften mit einander gemein.

Im Jahre 1830 machte Dubrunfaut neue Untersuchungen über die Wirkungen der gekeimten Gerste auf die Stärke bekannt, so wie mehrere daraus folgende Anwendungen. Er erinnerte, dass er es zuerst gewesen, der durch Versuche ermittelt hatte, dass das Malz oder das gekeimte Gerstenmehl die Eigenschaft besitze, die Stärke flüssig zu machen und in Zukker zu verwandeln, und dass diese Methode der Zuckerbildung bei der Bereitung des Alkohols, des Bieres und eines Zuckersyrups anzuwenden sei; der einzige Uebelstand bei dieser Methode bestehe darin, dass man in die Flüssigkeit eine unlösliche Substanz, welche vom Parenchym des Malzes herrührt, einbringen müsse. Um letztere zu entfernen, weicht Dubrunfaut das Malz in 62° warmes Wasser ein, filtrirt die Flüssigkeit, mischt sie mit Stärkekleister, so dass das Gemische 62° bis 70° zeigt. Aus diesem Versuche schliesst er, dass, nicht wie er es früher geglaubt hatte, das *Hordein* die Ursache des Flüssigmachens und der Verwandlung der Stärke in Zucker sei, sondern ein unmittelbarer, in Wasser löslicher Bestandtheil. Er bemerkt, dass dieser Bestandtheil, wenn er in Wasser aufgelöst wird, bei einer Temperatur über 87°, seine Wirksamkeit verliere; dass er ohne Einwirkung auf die Hülle der Stärke sei, dass er weder den Milchzucker, noch das arabische Gummi in gährungsfähigen Zucker verwandele, dass folglich die lösliche Substanz der Stärke nicht mit der letzteren verwechselt werden dürfe. Dubrunfaut hält es für wahrscheinlich, dass das wirksame Princip der gekeimten Gerste in dem, durch das Keimen und das Einweichen der Gerste löslich gewordenen Gluten enthalten sei.

Biot und Persoz haben, in ihren Untersuchungen über die Stärke, eine von Biot entdeckte optische Erscheinung zu benutzen gewusst. Sie hatten die Beobachtung gemacht, dass Auflösungen von gewissen Pflanzenstoffen auf einen durch sie hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahl eine solche Wirkung ausüben, dass die Richtung der Polarisationsebene geändert wird, und dass man diese Richtungsveränderung genau messen könne. Biot meinte dann, dass man diese von der Lage der Atome abhängige Eigenschaft benutzen könne, um nicht allein Körper, welche sie besitzen, von andern, welche nicht damit begabt sind, zu unterscheiden, sondern auch, um Körper von einander zu unterscheiden, welche sie in verschiedenen Graden zeigen.

Es ist aber sehr die Frage, ob es hinreichend ist, eine physische Eigenschaft eines Körpers erkannt zu haben, und die verschiedenen Grade ihrer Intensität messen zu können, um sie auch als ein unterscheidendes Merkmal für die Bestimmung der chemischen Natur eines Körpers anwenden zu können. Wir zweifeln sehr daran. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, muss man diese Eigenschaft bei einer Reihe von möglichst homogenen Körpern studiren, um bestimmen zu können, in welchem Grade jeder von ihnen sie auf eine constante Art bei bestimmten Temperatur-, Auflösungs- und andern Verhältnissen zeigt. In der That, wenn Temperaturveränderungen, Veränderungen in der Auflöslichkeit des Körpers, mit einem Worte, Verhältnisse, welche für den Chemiker zu geringfügig sind, weil die Hauptcharaktere der Art des Körpers nicht durch sie modificirt werden, irgend eine Wirkung auf die Intensität der besagten Eigenschaft ausüben, so kann der Chemiker diese Eigenschaft, obgleich sie für den Physiker von grossem Interesse ist, dennoch nicht als eine Haupteigenschaft betrachten. Es wäre dies eben so der Fall, und noch mehr, wenn diese Eigenschaft aus der Vereinigung von wenig verwandten Körpern entspränge, wie z. B. von Körpern, deren Verwandtschaft so schwach ist, wie die Verwandtschaft eines neutralen Auflösungsmittels in Beziehung auf einen ebenfalls neutralen, aufzulösenden Körper.

(Wir übergehen die Details, welche der Berichterstatter

über die Resultate von Biot angiebt. (Siehe Erdmann's *Journal für techn. und oekonom. Chemie*, 17. Bd. p. 306.)

Biot und Persoz, in Uebereinstimmung mit Raspail, hielten die Stärke für ein Organ; statt aber anzunehmen, dass sie Gummi enthält, betrachten sie die lösliche Substanz als einen besonderen Körper, welcher, da er die Eigenschaft, die Polarisationsebene rechts abzulenken, in einem hohen Grade besitzt, von ihnen den Namen *Dextrin* erhalten hat.

Sie machten die Bemerkung, dass durch diese Eigenschaft die auflösliche Substanz der Stärke sich vom Gummi unterscheide, welches die Polarisationsebene links ablenkt. Das Dextrin erhielten sie durch Behandlung von Stärke mit Schwefelsäure; es zeigte folgende Eigenschaften: es bildet feste, farblose, durchsichtige oder undurchsichtige Plättchen; es löst sich vollständig in Wasser auf; die Auflösung wird durch Alkohol und basisch essigsaures Blei gefällt, durch Jod weinroth gefärbt, und setzt mit der Zeit eine Substanz ab, welche dem Inulin ähnlich ist; es wird durch die Säuren in Zucker verwandelt und giebt mit Hefe Alkohol.

Das Dextrin von Biot und Persoz ist dieselbe Substanz, wie die unter dem Namen *Normal-Gummi* von Couverchel, *modificirte Stärke* von Caventou, *lösliche Stärke* von Guibourt, und *Amidin* von uns bezeichneten Körper. Die ihm zuerkannten Eigenschaften liessen sich von den Versuchen von Raspail und Couverchel ableiten, ausgenommen die optische Eigenschaft, und diejenige, mit Hefe zu gähren, welche dem Dextrin nicht nothwendig angehört, sondern, wie Guérin gezeigt hat, einem zufälligen Gehalte an Zucker.

Th. de Saussure, in seinen Untersuchungen über die Bildung des Zuckers beim Keimen des Waizens, vom Jahre 1833, schreibt diese Bildung nicht dem Gluten, sondern einem der drei Körper des *rohen Glutens*, welche Saussure *Mucin* nennt, zu. Diese Substanz löst sich in Wasser und Alkohol; sie ist stickstoffhaltig, und macht 0,04 vom Gewichte des trocknen Glutens aus. Endlich folgert Saussure, dass beim Keimen des Waizens, so wie bei der Zuckerbildung der Stärke durch rohes Gluten, wie sie Kirchhoff beobachtet hat, nur das Mucin wirksam sei. Man sieht, dass diese Meinung sich sehr der von Dubrunfaut nähert, welcher an-

nimmt, dass die Zuckerbildung der Stärke durch lösliches Gluten bewirkt werde.

Zweiter Abschnitt.

(In diesem zweiten Theile des Berichts spricht Chevreul zuerst von den Versuchen, welche in den Abhandlungen von Payen und Persoz, Couverchel, Guérin-Varry und Lassaigne enthalten sind. Hier folgt nun die Critik Chevreul's über die verschiedenen Resultate der genannten Chemiker.)

Die Stärke besteht aus einer Hülle und einer innern Substanz, welche sich sehr von einander unterscheiden, da letztere allein in heissem Wasser auflöslich ist. Diese Thatsache wurde von Raspail aufgestellt. Diese lösliche Substanz ist weder, nach Raspail, *arabisches Gummi*, noch, nach Biot und Persoz, *reines Dextrin*. Denn im ersten Falle müsste die Stärke, durch Behandlung mit Salpetersäure, *Schleimsäure* geben, und in beiden müsste kaltes Wasser fein zertheilte Stärke leicht auflösen, wie dies beim arabischen Gummi und dem Dextrin der Fall ist. Wir müssen daher der Meinung von Payen und Persoz und der von Guérin eine besondere Aufmerksamkeit widmen, da sie keine solche Schwierigkeiten darbieten. Die zu beantwortenden Fragen sind folgende: Ist die auflösliche Substanz der Stärke ein reiner, unmittelbarer Bestandtheil, die *Amidone* nach Payen und Persoz? oder besteht sie aus *Amidin* und *Amidein**), wie Guérin behauptet? Wäre sie ein einziger unmittelbarer Bestandtheil, so müsste dieser durch die Einwirkung des kochenden Wassers genau sich in *Amidin* und lösliches *Amidein* verwandeln.

Untersuchen wir nun die Gründe, aus welchen man, der Ansicht von Payen und Persoz zufolge, die innere Substanz der Stärke als *Amidone* zu betrachten hat.

Da die *Amidone* in Wasser unter 65° sich nicht auflöst, und nur in heissem Wasser es thut, so sieht man sogleich, warum die Stärke von kaltem Wasser so wenig angegriffen wird, und sich in Kleister verwandelt, wenn sie in einer gehörigen Quantität Wasser erhitzt wird, und in Gallerte, wenn

*) *Amidin* ist Saussure's *Amidine*, *Amidein* aber das *Amidin* von Guérin. A. d. Uebers.

man, nach ihrem Auflösen in Wasser, die Flüssigkeit gehörig eindampft und erkalten lässt.

Die *Amidone* ist die einzige bekannte Substanz, welche durch Jod blau wird; sie fällt ferner Barytwasser, basisch-essigsaures Blei und Galläpfelinfusion. Daraus schliessen Payen und Persoz, dass, wenn diese Eigenschaften sich bei Substanzen zeigen, welche aus Stärke erhalten wurden, die der Einwirkung der Hitze, des warmen Wassers, der Diastase, der Säuren u. s. w. ausgesetzt wurden, nothwendig ein Antheil der *Amidone* der Stärke dem einwirkenden Körper widerstanden haben müsse. So z. B. behaupten sie, dass die Eigenschaft des *Amidins*, des löslichen *Amideins* und des *Hüllen-Amideins* von Guérin durch Jod gefärbt zu werden, von der *Amidone* abhängig sei.

Dieser Schluss erscheint sehr befriedigend; denn es ist natürlicher, blos einem einzigen Körper eine merkwürdige Eigenschaft, welche als Bezeichnung eines Charakters dienen kann, zuzuschreiben, als mehreren Körpern. Andererseits aber, wenn mehrere Substanzen aus einem einzigen Ganzen eine solche Eigenschaft zeigen, so kann man doch nicht immer daraus schliessen, dass diese Substanzen nur unreine Produkte seien. Wir meinen, dass ein Chemiker durch eine solche Erscheinung sich immer angespornt fühlen muss, besondere Versuche anzustellen, um zu untersuchen, ob diese den Substanzen gemeinschaftliche Eigenschaften blos einem einzigen Körper angehören. Nur dann lässt sich ein genügender Schluss daraus ziehen, wenn diese Versuche, unter Vergleichung der Resultate und der Kraft der angewendeten Agentien angestellt worden sind.

Weil die Stärke durch die Einwirkung der Schwefelsäure sich gänzlich in festen Zucker verwandelt, will man behaupten, dass desshalb nur ein einziges Princip, nemlich die *Amidone* in der Stärke vorhanden sein könne. Diese Behauptung verliert aber ihren Werth, wenn mn bedenkt, dass sehr viele, sehr von einander verschiedene, unmittelbare Bestandtheile, gleich der Stärke diese Umwandlung erleiden. Es wäre also möglich, dass sich in der Stärke zwei Principien, das *Amidin* und das lösliche *Amidein* befänden, welche diese Eigenschaft zeigten. Denn jedesmal, wann die Einwirkung der Schwefelsäure

nicht vollständig erfolgt, bildet sich eine unkrystallisirbare, geschmacklose und nicht gährungsfähige Substanz. Aus dieser Erscheinung liesse sich dann wiederum auf die vorige Hypothese entgegnen, dass eines der vorhandenen Principien mehr als das andere geneigt sei, sich in Zucker zu verwandeln. Diese Annahme wäre eben so wahrscheinlich als die vorige, wo man annimmt, dass ein einziges Princip der Stärke, ehe es ganz zu Zucker wird, sich in eine nicht zuckerartige, auflösliche Substanz verwandelt.

Wir wollen nun auch die Gründe untersuchen, welche Guérin bewogen, die Stärke, als aus Amidin, löslichem Amidein und Hüllen-Amidein zusammengesetzt, zu betrachten.

Nach Guérin ist die innere Substanz der Stärke eine Verbindung von Amidin und löslichem Amidein. Bringt man sie mit siedendem Wasser in Berührung, so löst sie sich ganz darin auf, mit Ausnahme eines Theils, welcher mit der Hülle zurückbleibt und das Hüllen-Amidein bildet. Concentrirt man die filtrirte Flüssigkeit, und lässt sie sorgfältig erkalten, so scheidet sich das lösliche Amidein als gallertartige Masse aus. Man kann selbst eine ordentliche Gallerte erhalten, welche nichts anderes ist, als ein von den Tegumenten befreiter Stärkekleister. Dampft man sie zur Trockenheit ab, und nimmt den Rückstand wieder mit Wasser auf, so löst sich das Amidin mit etwas Amidein auf, und der Rückstand von Amidein enthält etwas Amidin. Man erklärt dies durch die Unlöslichkeit des Amideins und die Verwandtschaft des Amidins zum Wasser.

Die Gründe, welche Guérin bewogen, das Amidin und das lösliche Amidein als unmittelbare Principien der Stärke anzunehmen, sind folgende: Das Amidin ist neutral und farblos wie die Stärke; es wird stark durch Jod gefärbt; das Wasser zieht Amidin und lösliches Amidein aus der Stärke aus. Was den letzteren Umstand betrifft, so machte Guérin folgenden Versuch in Gegenwart der Commission. Ein Papierfilter wurde in einen unten zugeschmolzenen Trichter gesetzt; dann wurde Wasser darauf gegossen bis der Trichter und das Papierfilter halb voll waren. Dann brachte man auf das Papier zerriebene Stärke und so viel Wasser, um das Filtrum ganz zu nässen. Endlich brachte man, mittelst einer ausgezogenen Pipette, eine Schichte Jodwasser auf den Boden des Trichters. Innerhalb

einiger Minuten bemerkte man gar keine blaue Färbung, was bewies, dass keine Stärke durch das Filter gegangen war. Endlich aber, nach 6 bis 12 Minuten, sah man farblose Streifen, welche sich sogleich blau färbten, so wie sie mit dem Jod zusammenkamen. Diese Erscheinung kann aber blos von einem aufgelösten Körper herrühren. Aus diesem Versuche scheint also hervorzugehen, *dass die Stärke an das kalte Wasser eine auflösliche Substanz abtritt, welche, in Berührung mit Jod, blau wird, und dass diese Erscheinung nicht von einem Antheile von in Wasser suspendirter Stärke herrührt.* Kann man aber daraus, dass eine in Wasser lösliche, durch Jod blau werdende Substanz, durch das kalte Wasser der Stärke entzogen wird, schliessen, dass die ganze, in heissem Wasser lösliche Stärke nur aus Amidin und löslichem Amidein bestehe? und dass ferner diese beiden Substanzen sich schon vorher in der Stärke befänden, ehe sie mit heissem Wasser behandelt wurde? Aus folgenden Gründen können wir dieser Behauptung nicht beistimmen:

1. Es könnte der Fall sein, dass eine Substanz, von der Art wie die Amidone, das Vermögen besässe, sich durch Jod zu bläuen, wie das Amidin und das Amidein, in welche sie sich durch die Einwirkung des Wassers und einer gehörigen Temperatur verwandelte; alsdann könnte man aus der Färbung des Jods durch Stärke nicht mit mehr Recht auf die Gegenwart des Amidins und des Amideins in der Stärke schliessen, als aus der Färbung der Auflösung mit kaltem Wasser auf die der Amidone.

2. Die Substanz, welche sich durch Jod blau färbt, und aus der zerriebenen Stärke durch kaltes Wasser ausgezogen wird, kann, in Bezug auf die unlösliche Masse in so geringer Quantität vorhanden sein, dass man nicht, wie Guérin es that, schon schliessen kann, dass die Stärke 0,60 ungefähr Amidin enthalte. Angenommen, das kalte Wasser löse nur sehr wenig von der Stärke auf, das heisse hingegen löse 0,60 Thl. von in kaltem Wasser löslichem Amidin auf, nachdem das Amidein davon entfernt wurde, so scheint es natürlicher, dass eine Substanz, wie die Amidone, die ganze Stärke ausmache, und dass letztere nur durch die Einwirkung von heissem Wasser in Amidin und Amidein verwandelt werde.

Was das Hüllen-Amidein betrifft, so besteht es wahrscheinlich aus Tegument und derselben Substanz, welche die Hauptmasse des löslichen Amideins ausmacht. Es scheint übrigens das Tegument, wenn nicht der Holzfaser ganz gleich, doch wenigstens ihr sehr ähnlich zu sein. Das einfachste Verfahren, es rein darzustellen, scheint das von Payen und Persoz zu sein; es besteht darin, dass man die Stärke mit einer hinlänglichen Menge von Diastase behandelt. Wenn wir aber annehmen, dass durch die Diastase das Tegument der Stärke von der innern Substanz isolirt werde, dürfen wir, wie Payen und Persoz, daraus schliessen, dass die Eigenschaften des Amidins und löslichen Amideins, sich in Berührung mit Jod blau zu färben, von der Amidone oder damit gemengter unverwandelter Stärke herrühre? Gewiss nicht, denn wir müssten dann auch als bewiesen annehmen, *dass es nur eine einzige Substanz, nämlich die Amidone gebe, welche durch Jod blau gefärbt wird*, was uns nicht so ausgemacht zu sein scheint, wie Payen und Persoz glauben.

Aus allem diesen ergiebt sich folgendes:

1. Da die Analyse der Stärke von Guérin mit heissem Wasser vorgenommen wurde, so kann man, nach den Modificationen, welche viele organische Substanzen durch das Wasser und die Hitze erleiden, annehmen, dass das Amidin und das lösliche Amidein nur das Resultat einer unter solchen Umständen Statt gefundenen Umwandlung sind. Man könnte noch folgenden Versuch anstellen: ein bestimmtes Gewicht gepülverter Stärke vollständig mit kaltem Wasser ausziehen, und die Auflösung im luftleeren Raume verdunsten lassen; die rückständige Masse abwiegen und mit derjenigen vergleichen, welche das heisse Wasser auszieht. Im Falle der erste Rückstand beträchtlicher wäre als der zweite, müsste man ihn ebenfalls mit heissem Wasser ausziehen, und sehen, wie er sich gegen die Auflösung in kaltem Wasser verhält. Wären dann die Produkte, welche das kalte Wasser und das heisse Wasser geben, qualitativ und quantitativ gleich, so könnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Amidin und das Amidein die wirklichen unmittelbaren Bestandtheile der Stärke seien.

2. Unsere Kenntnisse über alle Verhältnisse, welche das

Jod, sowohl mit Stärke, als mit den Produkten, welche aus ihr, durch Behandlung mit Wasser, Säuren u. s. w. erhalten werden, zeigt, sind zu gering und zu unbestimmt, als dass wir aus der Färbung des Amidins und Amideins auf die Präexistenz dieser Substanzen in der Stärke, oder ihrer Mengung mit unverwandelter Stärke oder mit Amidone, schliessen könnten. Unter andern müsste man folgende Untersuchungen anstellen: wird die Stärke in vollkommen luftfreiem Wasser durch Jod blau gefärbt? Erhält man, durch Erhitzen von Stärke in reinem oder salzigem Wasser, in verschlossenen Destillirgefässen Produkte, welche durch Jod blau gefärbt werden? Erhält man durch Behandlung von Stärke mit Diastase, in einem lufthaltigen oder luftleeren Gefässe, ein solches Produkt?

Endlich wären noch zwei Reihen von Versuchen anzustellen. Zuerst müsste man alle die unkrystallisirbaren, geschmacklosen, in Wasser löslichen Substanzen, denen man mit Unrecht den Namen *Gummi* beigelegt hat, mit einander zu vergleichen suchen, z. B. diejenigen, welche durch Einwirkung der Hitze, der Diastase, der Säuren auf die Stärke entstehen. Zweitens müsste man untersuchen, ob das Amidin und Amidein, genau unter denselben Umständen wie oben, dieselben Produkte wie die Stärke giebt, ob diese Produkte sich eben so wie die Stärke verhalten, und endlich, ob beide Substanzen verschiedene oder identische Produkte liefern.

III.

Ueber den Einfluss der Elektricität auf das Keimen,

von

CHARLES MATTEUCCI.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. März 1834. S. 310. — 313.)

Obwohl man sich seit langer Zeit damit beschäftigt hat, den Einfluss der Elektricität auf die Vegetation zu bestimmen: so ist man dessen ungeachtet über die Natur dieser Wirkung und über die wahre Rolle, die sie dabei spielt, noch in der grössten Dunkelheit. Die neueste Arbeit über diesen Gegen-

stand ist die von Herrn Becquerel, in welcher ich nachgewiesen fand, dass im Keimungsakte stets Essigsäure sich bildet.*) Da wir wissen, dass das Satzmehl der Cotyledonen, der Leguminosen und anderer Saamen beim Keimen analoge Veränderungen erleidet, als wenn es der Luft ausgesetzt wird: so war es von Interesse, die Versuche zu vervielfältigen und auf eine grosse Anzahl von Saamen auszudehnen. Ich liess daher Waizenkörner, Linsen- und Hanfsaamen u. s. w. in gut ausgewaschenem kohlensauren Kalk keimen. Vom Anfang an entwickelte sich die Säure binnen sehr kurzer Zeit; dessen ungeachtet liess ich das Keimen 10 bis 12 Tage lang fortschreiten. Dann erst wusch ich den kohlensauren Kalk, verdampfte die wässerige Lösung und behandelte den Rückstand mit Alkohol. Die verdampfte alkoholische Lösung bestand in den meisten Fällen aus essigsaurem Kalke, Chlornatrium, einer zukkerigen Substanz und zum Theile aus verändertem Kleber. Der Hanfsaame lieferte nur eine sehr geringe Quantität essigsauren Kalks. Man sieht hieraus, dass, unabhängig von der durch den Kleber auf das Stärkemehl ausgeübten chemischen Reaktion im einfachen Keimungsakte stets Entwickelung von Essigsäure Statt findet. Da man nun Grund hat, mit Herrn Becquerel den Embryo und seine Umgebung als ein negatives System zu betrachten, das die Basen zurückhält und die Säuren nach Art des negativen Pols einer Säule abstösst; so wollte ich versuchen, ob es nicht möglich sei, mit Hülfe künstlich hervorgebrachter Elektricität das Keimen zu unterstützen oder ihm entgegenzuwirken.

Ich setzte zu diesem Behuf eine Säule von zehn Kupfer-Zinkpaaren in Thätigkeit und brachte den positiven Pol mit von Wasser durchfeuchtetem Linsensaamen in Berührung, und eben so den negativen Pol mit anderem. Das Keimen, das sich durch Säuerung der Saamen mir kund gab, war in denen am negativen Pol bald wahrzunehmen, während es bei den andern erst lange nachher begann. Dieses Ergebniss brachte mich auf den Gedanken, dass die Wirkung des negativen Pols lediglich von dem Alkali abhange, welches sich an diesem Punkte abscheidet, und den Beweis dafür habe ich dann auch durch fol-

*) s. Nachschrift.

genden Versuch erlangt. Ich stellte Leinsaamen bei + 15° bis 20° C. Temperatur mit destillirtem Wasser und mit Wasser, welches durch Essigsäure, durch Salpetersäure und durch Schwefelsäure angesäuert worden war, in Gläsern zum Keimen auf; desgleichen brachte ich andere Saamen in mit Kali und Ammoniak alkalisch gemachtes Wasser. In dem Kali haltigen hatte das Keimen schon nach 30 Stunden sehr merklich begonnen; nach 44 Stunden war es in derselben Auflösung in der Ammoniak-Flüssigkeit und im Wasser schon in voller Entwickelung. Nach 7 Tagen wurden einige keimende Saamen in dem Salpetersäure und Schwefelsäure haltigen Wasser bemerkt; aber nach einem Monate selbst war es mir unmöglich, deren in der Essigsäure aufzufinden. Recht artig ist die Beobachtung, dass ein Saame, so lange er in der alkalischen Lösung keimte, obwohl gut gewaschen, dennoch ebenfalls innerlich stets sauer war. Die Eigenschaft des negativen Pols, das Keimen zu befördern, ist folglich der Wirkung des Alkalis zuzuschreiben.

Endlich bleibt mir nun noch übrig, den Einfluss auseinanderzusetzen, den die Auflösungen der Metallsalze auf das Keimen der Saamen ausüben. Ich habe dazu die Auflösungen des essigsauren Bleis, des Quecksilberchlorids, des salpetersauren Silbers und des essigsauren Kupfers angewandt. In keiner einzigen von diesen Auflösungen kamen die Saamen während zehntägiger Berührung zum Keimen. Hat die Wirksamkeit jener Salze einmal begonnen, so vernichtet sie die Keimungsfähigkeit der Saamen bald gänzlich. Wirklich waren die gut abgewaschenen und dann in Wasser gebrachten Saamen nie wieder zum Keimen zu bringen. Die nämliche Wirkung erzeugten sehr concentrirte Auflösungen von Kochsalz und von Chlorbaryum, und in Galläpfelaufguss entwickelte sich das Keimen in derselben Weise wie im Wasser.

Nachschrift.

Die vorerwähnte Arbeit Becquerel's findet sich unter dem Titel: *Erste Denkschrift über die Anwendung der elektro-chemischen Kräfte auf die Pflanzenphysiologie*, ausführlich abgedruckt in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. LII. März 1833. S. 260 — 267 und auszugsweise in dem *Journ. de*

Pharm. Octbr. 1833. S. 560 561. Die Hauptmomente derselben hier nachzutragen dürfte ganz an seiner Stelle sein.

Herr Becquerel hatte sich das Ziel gesetzt, die Modificationen kennen zu lernen, welche die elektrischen Kräfte in den Saamen und Pflanzen hervorbringen, indem die chemischen Wirkungen derselben die vitalen Kräfte unterstützen oder derselben entgegen wirken. Man hatte bis dahin nämlich blos vorausgesetzt, dass die atmosphärische Elektricität auf die Vegetation einen bestimmenden Einfluss ausübe, ohne Beweise dafür zu sammeln. Man sagte, dass die elektrisirten Saamen viel rascher und in grösserer Anzahl aufgingen; dass Getreidekörner schneller in positiv elektrisirtem Wasser keimten, als in negativ elektrisirtem; drang aber nicht tiefer in den Gegenstand ein. Sogar Davy, der diese Beobachtung gemacht, beschränkte sich auf den allgemeinen Ausdruck, die Elektricität sei ein Erreger der Vegetation. In Verwunderung kann es freilich nicht setzen, dass der berühmte englische Chemiker hiebei stehen geblieben, ohne die Erscheinung selbst tiefer zu ergründen, wenn man erwägt, dass er zu seinen Versuchen über die Vegetation sich derselben energischen Kräfte bediente, die er mit so glücklichem Erfolg zu den Entdeckungen angewandt hatte, denen er die Berühmtheit seines Namens verdankt. Solche aber endigen hier, nach anfänglicher Erregung, gar bald mit völliger Desorganisation; um die Beobachtungen bis ans Ende verfolgen zu können, muss man viel schwächere Kräfte wirken lassen. Energische Ströme zerstören durch Zersetzung, schwache hingegen erzeugen so eigenthümliche chemische Reaktionen, die man nicht voraussehen konnte. Das elektrische Fluidum ist ohne Zweifel von Einfluss auf das Leben der organisirten Wesen; aber man hatte bis dahin den angemessenen Weg nicht gewählt, um die Natur dieser Thätigkeit zu ermitteln, die, nach Maasgabe ihrer Intensität, bald förderſame Erregung, bald Vernichtung der Organisation herbeiführt.

Becquerel hat die Resultate seiner Untersuchungen in folgende vier Paragraphe zusammengereiht:

§. 1. *Ueber den Einfluss, den die Wände der Röhren und Gefässe von kleinem Durchmesser oder die Oberfläche von beliebiger Natur auf die elektro-chemischen Wirkungen ausüben.* „Die Natur

der Lebenskräfte und die Modificationen, welche die unorganischen Verbindungen bei ihrem Durchgange durch die Gewebe und Organe der lebenden Körper unter deren Einfluss erleiden, sind uns nicht bekannt; da jede chemische Reaktion indess stets begleitet ist von elektrischen Wirkungen, dergestalt, dass die sich vereinigenden oder sich trennenden Grundstoffe jederzeit in zwei verschiedenen elektrischen Zuständen sich befinden; so ist die Vermuthung natürlich, dass die Organe der lebenden Körper das Vermögen besitzen, in eigenthümlicher Weise den elektrischen Zustand der unorganischen Elemente, welche zur Bildung neuer Verbindungen zusammenwirken, zu bestimmen. Die Unmöglichkeit, diese Wirkungsart der organischen Gewebe auf direktem Wege klar zu machen, hat mich veranlasst, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, in Gefässen oder Röhren von sehr kleinem Durchmesser, mit Wänden von beliebiger Natur, gewisse Eigenschaften zu entdecken, denjenigen analog, die man den unter Herrschaft der Lebenskräfte stehenden Geweben zuschreibt." Die von dem Verfasser zu diesem Behuf angestellten Versuche werden, glaubt er, die Vermuthung sehr wahrscheinlich machen, dass die organische Natur sich ganz ähnlicher Mittel bediene.

Er brachte nämlich mit Wasser zu einem Teig angerührtes Kobaltoxyd in den untern Theil eines gläsernen Röhrchens von 8 bis 10 Centimeter Länge und von 2 bis 3 Millimeter im Durchmesser, dann in den obern Theil eine Lösung von salzsaurem Chromoxyd und verschloss nun beide Oeffnungen; nach einigen Tagen wurden im untern Theile und auf der Fläche des Röhrchens selbst kleine Metalldendriten bemerkt. — Die Erklärung dieser Erscheinung sei leicht, meint der Herr Verfasser; die beiden Flüssigkeiten nehmen, bei ihrer langsamen Mischung, einen verschiedenen elektrischen Zustand an; diese entgegengesetzten Elektricitäten vereinigen sich längs den Wänden der Röhre, welche in dieser Weise zu Polen dieser Säule werden. Deshalb geht auch die Reduktion am Glase vor sich. Anfangs glaubte Herr Becquerel die Kette durch einen in die Glasröhre gestellten Silberdraht schliessen zu müssen, indess überzeugte er sich bald von der Ueberflüssigkeit dieser Vorrichtung.

Man begreife nunmehr leicht, wie Secretionen in den hoh-

len Organen lebender Körper sich erzeugen können, sobald nur ein Gefäss von kleinem Durchmesser an zwei von einander entfernten Punkten mit ähnlichen Gängen communicire, deren jeder eine verschiedene Flüssigkeit zuführe. Da diese, in Folge der Capillarität, nur langsam auf einander wirken können, so werden sie eine kleine Säule von continuirlicher Wirkung erzeugen, deren Pole die Wandungen des Gefässes sein werden. Eine Membran, welche zwei verschiedene Flüssigkeiten scheidet, erzeuge ähnliche Wirkungen, die man mit dem Namen der *elektro-capillo-chemischen* bezeichnen könne.

Der Verfasser glaubt, dass man mehrere noch nicht gehörig erklärte Erscheinungen, wie die Beförderung der Krystallisation durch eingetauchte fremde Körper, so wie der Dampfbildung unter ähnlichen Umständen und durch die Rauhigkeit der Gefässwandungen auf dieselbe Ursache zurückführen müsse. Im höchsten Grade wahrscheinlich sei es nämlich, dass die beiden Elektricitäten, welche bei diesen Wirkungen frei werden, eine gewisse Rolle in der Aggregationskraft spielen. Aus einem ähnlichen Grunde fange das Sieden in Metallgefässen auch früher an, als in gläsernen. Es würde zu weit führen, an Alles das zu erinnern, was namentlich im *Jahrb. der Ch. und Phys.* seit einer langen Reihe von Jahren über diese und ähnliche Erscheinungen und über die Thatsachen, woran sie naturgemäss sich anschliessen lassen, wiederholt zur Sprache gekommen ist; wir müssen daher dem Leser überlassen, diese Vergleichung selbst anzustellen.

§. 2. *Ueber einige freiwillige Zersetzungen.* Vor Bestimmung des Einflusses mehr oder minder schwacher elektrischer Kräfte auf die Vegetation sei die Nachweisung unerlässlich, wie sehr dieselben vermögend seien, chemische Reaktionen hervor zu rufen, die auf die Pflanzen zurückwirken können. Vauquelin habe zuerst betrachtet, dass von selbst entstandenes Eisenoxyd Ammoniak enthalte; dieses Alkali entstehe schon in nachweisbarer Menge, wenn leicht oxydable Metalle auch nur mit destillirtem Wasser in Berührung kommen. Es genüge dazu eine vollkommen polirte Zinkscheibe mit einer dünnen Schicht von destillirtem Wasser zu übergiessen; das Metall nehme nicht nur auf der Stelle negative Elektricität an, sondern zersetze wirklich auch Wasser, worüber

die sehr bald erkennbaren Spuren von Ammoniakbildung keinen Zweifel lassen. Eben so verhalten sich polirte Scheiben von Eisen, Blei, Zinn. Was von diesen Metallen gelte, lasse mit gutem Grund auf alle leicht oxydablen Substanzen sich übertragen. Eine ähnliche Reaktion der organischen Materien, in Mitten derer die Wurzeln der Pflanzen sich befinden, müsse einen bestimmten Einfluss auf die Vegetation ausüben; vielleicht komme der Stickstoff, der in einigen unmittelbaren Produkten der Vegetation sich finde, auf einem ähnlichen Wege, durch Aufnahme von Ammoniak nämlich, in die Pflanzen.

Mit nicht destillirtem Wasser erzeugen sich sehr merkwürdige Zersetzungen, wie z. B. aus Davy's *Untersuchungen über die Einwirkung des Meerwassers auf den Kupferbeschlag der Schiffe*, bekannt sei. Aber nicht blos Meerwasser und Kupfer bieten solche beachtenswerthe Erscheinungen dar, sondern alle oxydablen Metalle, und unter diesen vorzüglich das Eisen, namentlich in Berührung mit schwefelsauren Salzen. Uebergiesse man nämlich ein Eisenblech mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, so entstehen bald continuirliche elektrische Strömungen zwischen dem sich erzeugenden Oxyd und dem Metalle; jenes bilde den positiven, dieses den negativen Pol einer Fülle von kleinen Säulen, dieser ziehe die Base und jener die Säure an, und die Resultate dieser combinirten Thätigkeiten seien Ammoniak, welches entweiche, Kali, welches atmosphärische Kohlensäure anziehe, und ein schwefelsaures Eisensalz (wahrscheinlich ein basisch-schwefelsaures Eisenoxydul, nach dem Verfasser), welches sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalze vereinige. Diese Verbindung werde indess, nach Maasgabe der fortschreitenden Oxydation des Eisens und fortgesetzten Waschungen so vollständig wieder zersetzt, dass zuletzt keine Spur von Eisen in der Lösung zurückbleibe. Wende man Eisenfeile an, so gehe die Zersetzung ziemlich rasch von Statten. Erhöhte Temperatur scheine diese Zersetzung nicht zu fördern, vielmehr durch zu schnelle Verdampfung des Wassers eher nachtheilig zu wirken. Selbst im Grossen scheine dieser Process ausführbar zu sein, und zur Zersetzung des schwefelsauren Kalis und Natrons zu technischen Zwecken sich anwenden zu lassen.

„Vorstehende Erscheinungen", schliesst der Verfasser,

„lassen sich, nach elektro-chemischen Grundsätzen, auf folgende allgemeine Sätze zurückführen: Wenn ein beliebiger Körper, von hinreichender elektrischer Leitungsfähigkeit, von einem chemischen Agens angegriffen wird, so nimmt dasjenige, welches die Rolle der Säure spielt, positive Elektricität an, und das andere die entgegengesetzte Elektricität. Diese beiden Körper bilden, während ihrer Wechselwirkung eine wahre Säule, welche die Substanzen zersetzt, mit denen sie in Berührung steht, wenn deren Elemente durch minder energische Verwandtschaften zusammenhangen, als die Kräfte sind, die sie zu trennen streben. Die Thätigkeit dieser Säule ist oft so bedeutend, wie die eines grossen Volta'schen Apparats, namentlich, wenn mehrere Elemente im Entstehungszustande sich befinden. Diese Theorie lässt sich durch positive Erfahrungen bewähren."

§. 3. *Ueber die Wirkung eines einzigen Volta'schen Paares auf die Zusammensetzungen organischen Ursprungs, sie mögen Leiter der Elektricität sein oder nicht.* — In diesem Abschnitte beschreibt der Verfasser den kleinen Apparat, den Matteucci vgl. S. 406 von demselben entlehnt, und zu seinen Versuchen über die Existenz des Ammoniaks in den Pflanzenalkalien (gegen deren Resultate indess, wie kaum zu erinnern nöthig, gar Manches noch einzuwenden sein dürfte) angewandt hat. Die Kürze des Weges, den die Elektricität bei diesem einfachen Paare zu durchlaufen hat, und die geringere Schwierigkeit, welche sich dem Uebergange derselben von dem Leiter in die Flüssigkeit entgegensetzt, wenn diese das Metall angreift, bewirkt, dass man auch bei so schwach leitenden Flüssigkeiten deutliche Erscheinungen erhält, auf welche eine zusammengesetzte Volta'sche Säule aus entgegengesetzten Gründen nicht wirkt; auch könne dieser einfache Apparat dazu dienen, die elektro-negativen Principe in den löslichen und die Elektricität nicht leitenden unmittelbaren Pflanzenprodukten aufzufinden, ohne dieselben durch die chemische Analyse zu desorganisiren. So fand der Verf. bald Natron, bald Kali im arabischen Gummi, im Leinsaamenschleime blos Kali, im Saft einer Linde, an deren Fusse häufig Küchenspülig ausgegossen zu werden pflegt, eine ziemlich bedeutende Menge Natron u. s. w.

§. 4. *Ueber Betrachtung des Saamenkorns als einen elektro-negativen Apparat und über einige beim Keimen und bei der Vegetation erzeugte Wirkungen.* — Man könne den Saamen und selbst die ganze lebende Pflanze, meint der Verfasser, als ein elektro-negatives System betrachten, welches die Basen zurückhält und die Säuren abstösst. Auf diesem Standpunkte liege die Vermuthung nahe, dass beim Keimen und Vegetiren wohl noch andere saure Excretionen, ausser der Kohlensäure dürften gebildet werden; diese Vermuthung wird durch Hervorhebung verschiedener bekannter Thatsachen unterstützt. Damit begnügte sich Herr Becquerel indessen nicht, sondern bemühte sich durch zahlreiche Versuche mit verschiedenen Saamen aus den Familien der Gramineen, Leguminosen, Cruciferen, Cichoraceen, Umbelliferen, Coniferen, Cucurbitaceen und Linneen, die er in Gläsern keimen liess, deren innere Wände mit Lackmuspapier bekleidet waren, die Bildung einer Säure im Keimungsakte, wobei das Lackmus geröthet wurde, ausser Zweifel zu sezzen. Aehnliche Resultate lieferten verschiedene Knollen, Zwiebeln, Knospen, Blätter im Akte der Vegetation. Einigen Versuchen zufolge, scheint diese excernirte Säure, in vielen Fällen wenigstens, Essigsäure zu sein.

„Um zu erfahren, in wie weit die verschiedenen Theile der Saamenkörner zur Erzeugung dieser Säure beitragen, habe ich Kartoffelstärke, Dextrin, Zucker und Gummi dem nämlichen Verfahren unterworfen; die beiden ersteren gaben sehr bald die saure Reaktion zu erkennen. Könnte man in Folge dessen nicht schliessen, dass die stärkmehlartige Substanz in den Cotyledonen, den Leguminosen und anderen Saamen zur Zeit des Keimens analoge Veränderungen erleide, wie das Stärkmehl beim Zutritte der Luft? Da die nämliche saure Reaktion indess auch in den Zwiebeln und in solchen Saamen entsteht, die nur sehr wenig oder gar kein Stärkmehl enthalten: so muss man in diesen allen eine allgemeine zur Bildung der Essigsäure mitwirkende Ursache annehmen. Die Gegenwart dieser Säure nicht allein in den keimenden Saamen, sondern auch in den Knollen, Knospen und verschiedenen Blättern, so wie im menschlichen Schweisse, scheint sie nicht auf eine Identität der Bildungsthätigkeit animalischer und vegetabilischer

Excretionen hinzudeuten?" In einer andern Denkschrift werde ich nachzuweisen suchen, dass, gleichwie ein unorganischer oxydabler Körper dieses um so mehr wird, wenn er in Berührung mit einem andern Körper kommt, der es weniger ist, auch ein organisirter, unter Herrschaft der Lebenskräfte stehender Körper an Entwickelung zunehmen müsse, wenn er mit minder elektro-negativen Apparaten, als er selbst, in Berührung kommt. Am Schlusse dieser Abhandlung will ich zur Unterstützung dieser Vergleichung noch einer merkwürdigen Erfahrung gedenken, die mir von Herrn Orioli, einem der ausgezeichnetesten Philosophen Italiens, den politische Ereignisse in unser Vaterland geführt haben, mitgetheilt worden ist. Dieser Gelehrte suchte seit langer Zeit den Galvanismus in der Heilkunst mit besserm Erfolg anzuwenden, als bisher geschehen. Er kam auf den Gedanken, eines der Mittel zur Erreichung dieses Zweckes möge dadurch gewonnen werden, dass man dem kranken Organ einen seinem eigenthümlichen elektrischen Zustand entgegengesetzten mittheile, gleich wie man ein Metall vor der Oxydation dadurch schütze, dass man es mit einem leichter oxydabeln in Contact bringe. Er studirte in Folge dessen die Natur der Schäden verschiedener Individuen; die einen zeigten saure, die anderen alkalische Reaktion. An die erstern applicirte er den negativen Pol eines elektrischen Apparates, um ein Alkali herbei zu ziehen; an die anderen den positiven Pol, um die Herbeiführung einer Säure zu bestimmen, zur Neutralisation des Alkalis. Der Erfolg hat, wie er mich versicherte, seiner geistreichen Voraussicht entsprochen. Diess ist, wie ich glaube, der philosophischeste Gang, den man verfolgen kann, um den Galvanismus, mit Hoffnung guten Erfolgs, auf die Thier- sowohl, als auf die Pflanzenphysiologie anzuwenden."

IV.

Ueber die Existenz des Ammoniaks in den vegetabilischen Alkalien,

von

CHARLES MATTEUCCI.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. Mars 1834. S. 317 — 319.)

Der charakteristische Zug aller Untersuchungen in der or-

ganischen Chemie unserer Tage ist die genaue Bestimmung der *rationellen* Formeln für die Zusammensetzung der organischen Körper. Die beiden entgegengesetzten elektrischen Kräfte, von denen die chemischen Verbindungen abzuhängen scheinen, haben darauf geführt, die organischen ternären und quaternären Atome in binäre oder in ein einfaches und in ein binäres Atom zu zerlegen. Seitdem die Erfahrung indess gelehrt hat, dass die nämliche Zahl einfacher Atome auf verschiedene Weise sich aneinanderreihen und dadurch Körper von abweichenden Eigenschaften erzeugen könne, sind diese Ausdrücke schwierig geworden, und sicherlich muss man sie recht scharf von allen Seiten betrachten, wenn man einigermassen der Wahrheit Gemässes aufstellen will. Das Vorhandensein des Stickstoffs und des Wasserstoffs in den vegetabilischen Alkalien im Zustande des Ammoniaks ist ein Punkt dieser Art, über welchen man noch in Ungewissheit ist. Wenn man aber bedenkt, dass nach Liebig's Analysen das Verhältniss zwischen Säure und dem Stickstoff der Base genau dasselbe ist, wie in den Ammoniaksalzen, dass die Pflanzenalkalien mit dem Ammoniak die Eigenschaft theilen, nur dann wahre salzfähige Basen zu bilden, wenn sie mit Wasser verbunden sind, und dass sie, hinsichtlich des Isomorphismus mit andern Salzen, in demselben Falle sich befinden, wie die Ammoniaksalze; so ist man nichtsdestoweniger berechtigt, daraus zu folgern, dass ein Theil des Stickstoffs in diesen Alkalien im Zustande des Ammoniaks sich befindet. Leicht ist einzusehen, dass kein Mittel geeigneter sein könne, uns diese empirischen Formeln in rationelle zu übersetzen, als die Volta'sche Elektricität; dazu genügt, was übrigens sehr schwierig ist, die Kraft des elektrischen Stroms so abzumessen, dass die binären Verbindungen geschieden werden, ohne sich umzuwandeln.

Ich habe mich zu diesem Behuf eines ganz ähnlichen Apparates bedient, wie der von Becquerel angewandte; dieser besteht aus einer auf einer passenden Unterlage in der Weise in einem Glase mit Wasser ruhenden Kupferzinkscheibe, dass die Kupferseite oben aufliegt und die Wasserfläche nur oberflächlich berührt. Man legt dann einen Streifen Filtrirpapier darauf, dessen Ränder dazu dienen, die elektrische Leitung zwischen beiden Flächen zu bewerkstelligen. Ich nahm nun

recht reines Narkotin und legte es auf einen mit Aether befeuchteten Streifen Curcumapapier; eben so verfuhr ich mit geröthetem Lackmuspapier; alles wurde auf die Kupferscheibe gelegt. Obwohl der alkalische Charakter dieser Substanz jetzt wohl ausser Zweifel gesetzt ist, so ist doch bekannt, dass sie auf die Farben der Curcuma und des gerötheten Lackmus nicht dieselbe Wirkung äussert, wie die übrigen Alkalien. Damit der Versuch recht genau ausfalle, muss man destillirtes Wasser dazu nehmen, und vorher gut gereinigte Metallplatten anwenden. Man sieht dann nach einer bestimmten Zeit die blaue Farbe wiedererscheinen und die Curcuma roth werden. Ich wollte mich jedoch von diesem Resultate noch gewisser überzeugen. Deshalb wurde gepulvertes, sehr innig mit reinem Morphin gemischtes schwefelsaures Kupfer auf mit Alkohol genetztes Papier gelegt, welches mit Kupfer dieser kleinen Säule in Berührung gebracht worden: innerhalb weniger Minuten ward das Gemisch blau. Dieser Versuch ist mir auch bei Anwendung einer Säule von 10 Plattenpaaren gelungen. Da es unmöglich ist, zu glauben, dass dieses Ammoniak erst entstanden sei durch Vereinigung von durch die Säule entwickelten Hydrogen und Azot: so muss man auch das Vorhandensein dieser Stoffe im Zustande der Verbindung, als Ammoniak in den hier geprüften organischen Alkalien, annehmen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Ueber die Befreiung des Runkelrübenzuckersafts vom Kalk,

von

J. W. Doebereiner.

Kuhlmann's Methode, den durch Behandlung mit Kalk geklärten Runkelrübensaft von überschüssigem Kalk zu befreien, scheint mir nicht sehr praktisch. Ich bewirke diese Trennung immer auf die Art, dass ich dem Safte, wenn er durch Kochen von allem Ammoniak, welches beim Zusatz des Kalks stets in grosser Menge entwickelt wird, befreit worden, so lange schwefelsaure Thonerde zusetze, bis er nur noch schwach alkalisch reagirt. Ob, vielleicht mit noch besserm Erfolge, kohlensaures Ammoniak, oder kohlensaure Magnesia angewendet werden können, weiss ich nicht, weil ich damit noch keine Versuche gemacht habe. Schwefelsaures Zinkoxyd wirkt nicht besser, als das genannte Thonsalz.

Zur analytischen und mineralogischen Chemie.

I.

Ueber einige neue Doppelsalze, als phosphorsaures Ammoniak-Eisenoxydul, arsensaures Ammoniak-Manganoxydul und paraphosphorsaures Natron-Ammoniak-Manganoxydul;

vom

Dr. Fr. Jul. Otto in Braunschweig.

Im *N. Jahrbuche für Chemie und Physik* (1832. III. S. 288 — 297) machte ich die Auffindung einer, der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entsprechenden Manganoxydulverbindung bekannt. Die Aehnlichkeit, welche die Talkerde in ihrem chemischen Verhalten mit dem Manganoxydul zeigt, hatte mich auf diese Entdeckung geführt. Ich habe jetzt diesen Gegenstand weiter verfolgt und analoge Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxydul und Ammoniak, der Arsensäure mit Manganoxydul und Ammoniak, und eine durch Natrongehalt sich unterscheidende Verbindung der Paraphosphorsäure mit Manganoxydul und Ammoniak erhalten, und erlaube mir die Darstellung und die Eigenschaften dieser neuen Salze vorzulegen.

Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

Wenn man sich bei der Darstellung des phosphorsauren Ammoniak-Manganoxyduls etwas vorzusehen hat, dass nicht das Oxydul durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zum Theil in Oxyd umgeändert wird, wodurch das Salz eine röth-

liche oder bräunliche Farbe erhält, so hat man sich vor einer ähnlichen Umänderung noch weit mehr zu hüten bei der Bereitung der analogen Eisenoxydulverbindung.

Es war mir, auf dieselbe Art und Weise operirend, wie bei der Bereitung des Manganoxydulsalzes, nicht möglich, den Zweck zu erreichen, selbst wenn ich die Auflösung des phosphorsauren Natrons vor dem Vermischen zur Entfernung des absorbirten Sauerstoffs gekocht hatte, das Vermischen selbst mit den heissen Flüssigkeiten vornahm und die Gefässe sofort luftdicht verkorkte. Der entstandene Niederschlag blieb hydratisch, war anfangs grünlich, später wurde er blaugrün. Andeutungen, dass das Eisenoxydul mit Phosphorsäure und Ammoniak die gewünschte Verbindung eingehe, wurden bisweilen allerdings erhalten, es gelang aber keineswegs, das Salz in der zur Untersuchung erforderlichen Reinheit zu gewinnen.

In Berücksichtigung, dass bei Gegenwart von organischen Säuren die höhere Oxydation des Eisenoxyduls nicht so leicht Statt findet, versetzte ich eine Auflösung von Eisenchlorür, die mit etwas Salzsäure angesäuert war, mit essigsaurem Kali, so dass dann in der Flüssigkeit Kaliumchlorid und essigsaures Eisenoxydul, und anstatt der freien Salzsäure freie Essigsäure sich befanden*), und gab phosphorsaures Natron und Ammoniak hinzu. Das Vermischen geschah heiss, und das fast ganz angefüllte Gefäss wurde sofort verkorkt. So wurde nach einiger Zeit zwar ein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher aber noch ganz dunkelgraugrün gefärbt erschien, und in

*) Ausser dem Vortheile, dass das essigsaure Eisenoxydul sich nicht so leicht höher oxydirt, als die Verbindung des Eisenoxyduls mit unorganischen Säuren, erreicht man durch das angeführte Verfahren noch einen andern. Findet sich nemlich in dem Eisensalze schon etwas Oxyd, so wird dies nach dem Zusatz von phosphorsaurem Natron sofort als phosphorsaures Eisenoxyd niedergeschlagen, da dies bekanntlich in Essigsäure nicht löslich ist, während das phosphorsaure Eisenoxydul in der Kälte nicht abgeschieden wird. Zur Scheidung des Eisenoxydes vom Eisenoxydul wird man sich des essigsauren Kalis zuweilen vortheilhaft bedienen können. Aus einer Auflösung von Eisenoxyd und Eisenoxydul in Salzsäure z. B. wird auf Zusatz von essigsaurem Kali beim Erhitzen bis zum Sieden das Eisenoxyd gefällt, während das Oxydul gelöst bleibt.

welchem sich kleine Partikeln von hydratischem phosphorsauren Eisenoxydul erkennen liessen.

Da ich auf diese Weise das gesetzte Ziel nicht ganz erreichen konnte, so war mir nur noch der Weg übrig, die Eisenoxydullösung zur Verhinderung der höhern Oxydation mit einer desoxydirenden Substanz zusammenzubringen. Phosphorige Säure, die am geeignetsten schien, war nicht zur Hand, daher wählte ich schwefelige Säure und zwar in Verbindung mit Ammoniak, als schwefligsaures Ammoniak, und es gelang mir so, auf folgende Weise operirend, die gewünschte Verbindung über alle Erwartung schön zu erhalten:

14 Theile metallisches Eisen (eiserne Nägel) wurden in heisser Salzsäure gelöst, und diese saure Auflösung mit etwas schwefligsaurem Ammoniak vermischt.

100 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron wurden in Wasser gelöst und diese Lösung zur Verjagung des absorbirten Sauerstoffs erhitzt.

Zu dieser letzten noch heissen Flüssigkeit wurde nun die Eisenoxydulauflösung gegossen, wo sogleich ein vollkommen weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul entstand, dann Ammoniak in geringem Ueberschusse zugegeben, die Flasche fest verkorkt, geschüttelt und der Ruhe überlassen. Es braucht wohl kaum noch erwähnt zu werden, dass von dem *möglichst schnellen* Zusammengeben der drei Flüssigkeiten das Gelingen der Operation ganz vorzüglich abhängig ist.

Gewöhnlich nach einigen Minuten schon, oft aber auch viel später, nimmt der Anfangs hydratische weisse Niederschlag eine krystallinische Gestalt an, was man leicht an dem Spiegeln der Flächen der zarten Plättchen beim Bewegen des Gefässes erkennt, und auch daran, dass derselbe sich jetzt schnell in der Flüssigkeit zu Boden senkt. Die Bildung des Doppelsalzes ist dann vollendet, und man hat nun vom Sauerstoff der atmosphärischen Luft nichts mehr zu fürchten.

Bisweilen geschieht es, dass der Niederschlag nicht die ausgezeichneten krystallinischen Plättchen darstellt, sondern mehr hydratisch bleibt, ich habe dann dieselben noch erhalten können, wenn ich die Flüssigkeit wieder erhitzte, auch wohl etwas Salmiakauflösung zugab.

Nach dem Erkalten trennt man das Doppelsalz durchs

Filter von der Flüssigkeit, und will man es recht schön erhalten, so schlemmt man das feine weniger krystallinische ab, und bringt so nur die grössern Plättchen aufs Filter.

Das Auswaschen muss mit gekochtem destillirtem Wasser vorgenommen werden, Ammoniak darf man demselben aber durchaus nicht zusetzen, da dies sogleich die höhere Oxydation in dem feuchten Salze einleitet; die ablaufende Flüssigkeit erscheint dann braungefärbt, und auf dem Filter erhält man Oxydhydrat. Ein grosses Uebermaass von Ammoniak schadet auch schon bei der Darstellung des Salzes, indem es auch dort schon die höhere Oxydation des Oxyduls ungemein befördert.

Das phosphorsaure Ammoniak-Eisenoxydul überzieht im feuchten Zustande das Filter mit einer metallisch-glänzenden Decke, indem die höchst zarten Plättchen zusammenkleben, ganz so wie das phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak und das essigsaure Quecksilberoxydul es thun. Während aber das Manganoxydulsalz gewöhnlich einen röthlichen oder bräunlichen Schein zeigt, spielt die Farbe des Eisenoxydulsalzes ins Grüne. Nach dem Trocknen erscheint es als grünlich-weisse, sehr leichte Plättchen, die, auf die Haut eingerieben, diese gleichsam versilbern, wie es das im Handel vorkommende Nürnberger Silberpulver thut.

An der Luft hält sich das phosphorsaure Ammoniak-Eisenoxydul bei gewöhnlichen Temperaturen unverändert.

Erhitzt entlässt es Wasser und Ammoniak, und es bleibt Anfangs grünliches phosphorsaures Eisenoxydul, stärker erhitzt gelblich-weisses phosphorsaures Eisenoxyd. Im Wasser, selbst heissem, und in Alkohol ist es unlöslich.

Während das feuchte Salz schon in verdünnten Säuren sich leicht löst, erfordert das trockene Salz ziemlich concentrirte Säuren und auch von diesen eine bedeutende Menge, bei weitem mehr, als das analoge Talkerdesalz und Manganoxydulsalz.

Aetzkalilauge entwickelt aus dem Salze Ammoniak, und entzieht ihm beim Kochen die Phosphorsäure, es bleibt grünlich-braunes Eisenoxyduloxyd von der Gestalt des Doppelsalzes, welches beim Erhitzen zu sehr schön rothem Eisenoxyd

wird, an dem man ebenfalls noch die krystallinische Struktur des Salzes erkennen kann.

Die quantitative Zusammensetzung der Verbindung habe ich nach folgendem Verfahren ganz gleich der des phosphorsauren Ammoniak-Manganoxyduls gefunden:

0,500 Grammen des Salzes wurden im Platintiegel erhitzt. Sie hinterliessen 0,385 Grammen. Der Verlust betrug also 0,115 Grammen oder 23 Procent. Er bestand in Ammoniak und Wasser.

Um das Ammoniak zu bestimmen wurde der Weg versucht, welchen ich bei der Analyse des phosphorsauren Manganoxydul-Ammoniaks eingeschlagen hatte, nemlich das Salz in verdünnter Säure zu lösen, und aus dieser Auflösung durch Chlorplatin das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid zu fällen; es war aber wegen der grossen Menge von Säure, welche zur Auflösung des Salzes erforderlich ist, nicht möglich, zu einem genügenden Resultate zu gelangen, indem der grösste Theil des Ammoniumplatinchlorids durch die Säure in Auflösung erhalten wurde.

Wach hat bei einer ähnlichen Arbeit (im *Jahrbuche für Chemie und Physik* 1830 II. 290 ff.) die bekannten Methoden der Ammoniakbestimmung geprüft, und namentlich diejenige ungenau gefunden, nach welcher man das Ammoniakgas von wässriger Salzsäure absorbiren lässt, diese Flüssigkeit dann zur Trockne abdampft, und den Rückstand sublimirt (was man aber in der Regel nicht thut). Indem ich das Doppelsalz in einer kleinen Retorte stark erhitzte, das entweichende Gas in Salzsäure haltiges Wasser leitete, und aus dieser Flüssigkeit das Ammoniak durch Chlorplatin als Ammoniumplatinchlorid fällte, habe ich ein der Wahrheit sich ziemlich näherndes Resultat erhalten. Von 0,500 Grammen unseres Salzes nemlich wurden auf diese Weise 0,580 Grammen Ammoniumplatinchlorid erhalten.

Nimmt man den Gehalt an Ammoniak in dieser letzteren Verbindung zu 7,565 Procent an, so zeigen die 0,580 Grammen 8,77 Procent Ammoniak in dem phosphorsauren Ammoniak-Eisenoxydul an.

Für das Wasser sind also 23 — 8,77 = 14,23 Procent in Rechnung zu bringen.

Da es als ausgemacht anzunehmen ist, dass das beim Erhitzen des Doppelsalzes zurückbleibende phosphorsaure Eisenoxydul einfach phosphorsaures Salz ist, so würde das phosphorsaure Ammoniak-Eisenoxydul bestehen in 100 aus:

Phosphorsäure	38,778	77,000 phosphors. Eisenoxydul,
Eisenoxydul	38,222	
Ammoniak	8,770	
Wasser	14,230	
	100,000.	

Diese Zusammensetzung entspricht einem M. Gew. Phosphorsäure, einem M. Gew. Eisenoxydul, einem halben M. Gew. Ammoniak und anderthalb M. Gew. Wasser, und es ist dann der Sauerstoffgehalt des Eisenoxyduls plus dem des Wassers, gleich dem Sauerstoffgehalte der Phosphorsäure.

		Sauerstoffgehalt
1 M. Gew. Phosphorsäure	35,693	20
1 M. Gew. Eisenoxydul	35,180	8
½ M. Gew. Ammoniak	8,590	
1½ M. Gew. Wasser	13,500	12
M. Gew. des phosphors. Ammoniak-Eisenoxyduls =	92,963	

Es würde der Rechnung nach das Salz in 100 zusammengesetzt sein aus:

Phosphorsäure	38,394
Eisenoxydul	37,843
Ammoniak	9,240
Wasser	14,523
	100,000.

Dass der Verlust, welchen das Salz bei dem Erhitzen erleiden musste, durch die Versuche etwas zu gering gefunden worden ist, mag dadurch entschuldigt werden, dass das Salz fast immer etwas phosphorsaures Eisenoxydul enthält, und dass sich beim Erhitzen ein Theil des Oxyduls in Oxyd umändert. Unter Wasserstoffgas oder Kohlensäure würde man gewiss genauere Resultate erhalten.

Arsensaures Ammoniak-Manganoxydul.

Da Wach am angeführten Orte mit Erfolg eine der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entsprechende arsensaure Ammoniak-Talkerde dargestellt hat, so lag es sehr nah, zu

versuchen, ob auch das Manganoxydul eine gleiche Verbindung eingehe, und der Versuch gab ein bejahendes Resultat.

Das arsensaure Ammoniak-Manganoxydul erhält man sehr leicht, wenn man zu einer Auflösung von Arsensäure, oder arsensaurem Ammoniak eine Auflösung von Manganchlorid und Ammoniak bringt. Das Vermischen der Flüssigkeiten geschieht wieder am besten in der Wärme. Auch hier scheidet sich Anfangs arsensaures Manganoxydul als hydratischer Niederschlag aus, der sich aber nach einiger Zeit in das körnig-krystallinische Doppelsalz umändert. Das Salz wird mit gekochtem Wasser ausgewaschen.

Es stellt getrocknet entweder ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches einen Stich ins Rothe besitzt, oder es erscheint in röthlichen sehr kleinen Krystallen, die aber nicht so zarte Plättchen darstellen, als die ähnlichen phosphorsauren Manganoxydul- und Eisenoxydulsalze, sondern mehr körnig sind.

An der Luft ist das Salz bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich.

In der Hitze entlässt es Wasser und Ammoniak, und es bleibt arsensaures Manganoxydul zurück.

Es löst sich nicht in Wasser und Alkohol.

Verdünnte Säuren lösen es leicht auf.

Fixe ätzende Alkalien wirken nie auf die ähnlichen phosphorsauren Salze.

Die quantitative Untersuchung wurde ganz wie die des phosphorsauren Ammoniak-Manganoxyduls vorgenommen.

0,500 Grammen verloren beim *vorsichtigen* Erhitzen (damit die Arsensäure durch das Ammoniak nicht in arsenige Säure umgeändert wird) 0,201 Grammen oder 40,2 Procent.

Bei einem zweiten Versuche betrug der Verlust von 0,800 Grammen des Salzes 0,323 Grammen, das ist 40,4 Procent. Das Mittel aus beiden Versuchen 40,3 Procent., wurde als Glühverlust in Rechnung gebracht.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 0,400 Grammen des Salzes, in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit Platinchlorid gefällt. Es ergaben sich so 0,290 Grammen Ammoniumplatinchlorid, welche 5,508 Procent Ammoniak in unserer Verbindung anzeigen.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich von 0,500 Grammen 0,368 Grammen des Platindoppelsalzes, welche den Gehalt an Ammoniak auf 5,547 Procent stellen.

Ein dritter Versuch gab von 0,500 Grammen des arsensauren Doppelsalzes 0,377 Grammen Ammoniumplatinchlorid; wonach der Ammoniakgehalt 5,7 Procent beträgt.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen, nemlich 5,618 Procent, wurden als Ammoniakgehalt in dem arsensauren Manganoxydul-Ammoniak angenommen. Hiernach ergiebt sich der Wassergehalt zu 40,3 — 5,618 = 34,682 Procent.

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass beim Erhitzen unseres Salzes einfach arsensaures Manganoxydul zurück bleibt. Nimmt man dies an, so ergiebt sich die Zusammensetzung desselben in 100 zu:

Arsensäure	36,886	59,7 arsensaures Manganoxydul,
Manganoxydul	22,814	
Ammoniak	5,618	
Wasser	34,682	
	100,000.	

Diese Zusammensetzung zeigt an:

		Sauerstoffgehalt
1 M. Gew. Arsensäure	57,69	20
1 M. Gew. Manganoxydul	35,67	8
½ M. Gew. Ammoniak	8,59	
6 M. Gew. Wasser	54,00	48
M. Gew. des arsensauren Ammoniak-Manganoxyduls =	155,95;	

und es würde der Rechnung nach das Salz in 100 enthalten:

Arsensäure	36,994
Manganoxydul	22,874
Ammoniak	5,508
Wasser	34,624
	100,000.

Auffallend ist es, dass der Wassergehalt des Salzes (6 Mischungsgewichte) von dem Wassergehalte der analogen arsensauren Salze, welche Wach untersucht hat, und der phosphorsauren Talkerde, welche auch ich untersuchte, verschieden ist. Wach fand in dem arsensauren Ammoniak-Kalk, in der arsensauren Ammoniak-Talkerde, in der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, in diesem letzten Salze ich selbst auch, 7 M. Gew. Wasser, wo dann der Sauerstoff der Säure

und der Sauerstoffbase genau die Hälfte von dem Sauerstoffe des Wassers ist, während bei einem Gehalte von 6 M. Gew. Wasser in den Sauerstoffmengen sich kein genügendes Verhältniss auffinden lässt.

Ich kann den Unterschied nicht erklären, und habe die Angaben gemacht genau wie sie durch die Versuche gefunden sind. Es ist aber wahrscheinlich, dass man später ein mit der Zusammensetzung der ähnlichen Salze gleichstimmendes Resultat erhalten, und mich vielleicht eines Irrthums zeihen wird. Zur Untersuchung verwandte ich ein Salz, welches durch künstliche Wärme nicht getrocknet war, sondern nur längere Zeit bei einer Temperatur von etwa 15 — 17° in einem Schranke meines Arbeitszimmers in einer Papierkapsel gelegen hatte; möglich daher, dass das Salz etwas verwittert war, oder dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur das eine M. Gew. Wasser verliert. *)

Sonderbar ist es, dass während wir sowohl bei der phosphorsauren als auch der arsensauren Ammoniak-Talkerde 7 M. Gew. Wasser antreffen, das phosphorsaure Ammoniak-Manganoxydul von dem arsensauren Manganoxydul-Ammoniak sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass es nur $1\frac{1}{2}$ M. Gew. Wasser enthält. Isomorph werden daher beide Salze nicht sein. In der That, das arsensaure Ammoniak-Manganoxydul gleicht im Aeussern der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde. Das phosphorsaure Ammoniak-Manganoxydul hat mit demselben keine Aehnlichkeit, das phosphorsaure Eisenoxydul-Ammoniak aber, welches ebenfalls nur $1\frac{1}{2}$ M. Gew. Wasser enthält, unterscheidet sich nur durch die grünliche Färbung von dem phosphorsauren Ammoniak-Manganoxydul.

Ein arsensaures Ammoniak-Eisenoxydul darzustellen, hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen. Die Schwierigkeiten scheinen hierbei dadurch vermehrt zu werden, dass vielleicht schon das Eisenoxydul die Arseniksäure nach längerer Einwirkung

*) Wach hatte bei seinen Untersuchungen dieser Gattung Salze bald einen Ueberschuss von Wasser, bald und zwar öfterer ebenfalls zu wenig. So gab seine Analyse des arsensauren Ammoniak-Kalkes 7,4 M. Gew., die Analyse der arsensauren Ammoniak-Bittererde aber nur 6,8 M. Gew. der phosphorsauren Ammoniak-Bittererde 6,8 M. Gew. Wasser.

in arsenige Säure umwandeln kann, und dies hätte man noch mehr zu befürchten bei einem Zusatze von schwefligsaurem Ammoniak.

Paraphosphorsaures Natron-Ammoniak-Manganoxydul.

Ich gestehe, dass kein von mir untersuchter Körper mir so viel zu schaffen gemacht hat, als dieses Salz, und nur aus dem Grunde, weil ich einen Natrongehalt so wenig darin vermuthete, dass ich den sich ergebenden Verlust immer einer Ungenauigkeit von meiner Seite zuschrieb, und weil es in der That zuweilen schwer hält, die Paraphosphorsäure gänzlich in Phosphorsäure umzuändern, was doch zur quantitativen Bestimmung erforderlich ist.

Wenn man eine Auflösung von frisch geglühtem phosphorsauren Natron in Wasser mit einer Auflösung von Manganchlorür und mit Ammoniak in der Wärme versetzt, so verwandelt sich der Anfangs erscheinende hydratische Niederschlag sehr bald in ein krystallinisches Pulver, welches unser Salz ist.

Getrocknet erscheint es vollkommen weiss, oder es besitzt einen schwach röthlichen Schein.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt es sich unveränderlich.

In Wasser und Alkohol löst es sich nicht.

In Säuren, selbst sehr verdünnten, aber ist es leicht auflöslich. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, scheidet sich Manganhyperoxyd aus, und beim Eindampfen zur Trockne zeigt die rückbleibende Masse rothe Stellen, wahrscheinlich von übermangansaurem Natron.

Aetzende fixe Alkalien wirken auf das Salz wie auf das phosphorsaure Ammoniak-Manganoxydul.

Erhitzt entlässt das Salz Ammoniak und Wasser. Es bleibt eine grauweisse bimsteinartig gesehmolzene Masse zurück, welche sauer reagirt. Schon hierdurch ergiebt sich, dass die Zusammensetzung desselben wesentlich verschieden von der des phosphorsauren Ammoniak-Manganoxyduls sein muss.

Die Untersuchung des Salzes auf die Quantität seiner Bestandtheile wurde folgendermaassen vorgenommen:

0,500 Grammen verloren beim Erhitzen im Platintiegel 0,127 Grammen oder 25,4 Procent.

0,800 Grammen bei einem zweiten Versuche 0,204 = 25,5 Procent.

1,500 Grammen bei einem dritten Versuche 0,377 oder 25,13 Procent.

Im Mittel beträgt der Glühverlust des Salzes 25,34 Prct.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 0,500 Grammen in Salzsäure haltigem Wasser aufgelöst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung gefällt. Der Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid wog 0,325 Grammen, welche 4,9 Procent Ammoniak anzeigen. Der Wassergehalt beträgt also 25,34 — 4,9 = 20,44 Procent.

Es war jetzt noch aber die Zusammensetzung der beim Erhitzen des Salzes zurückbleibenden Verbindung zu erforschen. Diese Untersuchung wurde Anfangs so ausgeführt, wie die des beim Erhitzen des phosphorsauren Ammoniak-Manganoxyduls bleibenden Rückstandes. Eine gewogene Menge der geschmolzenen Masse wurde nemlich in Salpetersäure gelöst, damit gekocht, um die Paraphosphorsäure in Phosphorsäure umzuändern, und dann das Mangan mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das Schwefelmangan wurde durch Salzsäure zersetzt, das Manganchlorür in Wasser aufgenommen, diese Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali eingekocht, das beim Uebergiessen dieser Masse mit heissem Wasser zurückbleibende kohlensaure Manganoxydul auf einem Filter gesammelt, getrocknet, ein Theil davon heftig geglüht, und aus dem so erhaltenen Manganoxyd-Oxydul die Menge des Oxyduls berechnet. Als ich zur Controle aus der vom Schwefel-Mangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniumtalciumchlorid*) die Phosphorsäure ebenfalls zu bestimmen suchte, gaben mir die Mengen der gefundenen Phosphorsäure und des Manganoxyduls zusammen genommen nicht das Gewicht der zur Analyse verwandten Menge.

Von 1,000 Grammen des Glührückstandes erhielt ich nemlich beim ersten Versuche:

*) Man erhält dies, indem man eine, viel freie Salzsäure enthaltende Auflösung des Talciumchlorids mit Ammoniak etwas im Ueberschuss versetzt, und die Flüssigkeit von dem geringen Niederschlage, welcher entsteht, und der gewöhnlich Kieselerde ist, abfiltrirt.

Phosphorsäure	0,572
Manganoxydul	0,317
	0,889.

Es ergab sich also ein Deficit von 0,111 Grammen. Bei mehreren andern auf diese Art und Weise angestellten Untersuchungen wurde die Menge des Manganoxyduls stets zwischen 30 und 31 Procent liegend gefunden, die Menge der Phosphorsäure nicht so übereinstimmend erhalten. Ein bedeutender Verlust zeigte sich aber stets, so dass endlich die Gegenwart eines fixen Alkalis, welches nur Natron sein konnte, ausser Zweifel gesetzt ward. Dass bei den obigen Versuchen die Menge der Phosphorsäure nicht immer so gleich bleibend erhalten wurde, kann nur darin seinen Grund finden, dass bisweilen gewiss eine Quantität Paraphosphorsäure in der Flüssigkeit noch bleibt, wenn schon man mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure anhaltend gekocht hat, und die Paraphosphorsäure bildet dann natürlich Niederschläge von ganz anderer Zusammensetzung oder sie geht gar nicht mit in dieselben ein. Ist in der Auflösung des Glührückstandes durch Salpetersäure die Paraphosphorsäure nicht in Phosphorsäure umgeändert (was nach lange anhaltendem Kochen bisweilen noch der Fall ist), so erhält man durch Schwefelwasserstoff - Ammoniak aus derselben kein Schwefelmangan, sondern einen sehr hydratischen Niederschlag von paraphosphorsaurem Manganoxydul. Dies letztere Salz wird also durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht zersetzt. In einem Falle erhielt ich nach lange anhaltendem Kochen mit Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ausgezeichnet schönes und vollkommen weisses phosphorsaures Ammoniak - Manganoxydul in silberglänzenden Plättchen*), welche alles Manganoxydul der Flüssigkeit und genau die Hälfte der Phosphorsäure derselben enthielten.

Die folgenden Untersuchungen werden die Zusammensezzung unserer Verbindung ausser Zweifel setzen.

*) Es ist klar, dass hier das Schwefelwasserstoff-Ammoniak eine höhere Oxydation des Oxyduls verhindern musste, und ganz so wie bei der Bereitung des phosphorsauren Eisenoxydul-Ammoniaks die schweflige Säure wirkte. Ich habe nie so weisses Manganoxydul-Doppelsalz erhalten, als dies durch Schwefelwasserstoffammoniak gefällte.

Erste Analyse. 1,000 Grammen der beim Erhitzen unsres Salzes bleibenden Rückstandes wurden in Salpetersäure gelöst, diese Lösung bis fast zur Trockne gebracht, diese Masse durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure aufgenommen, die Säure möglichst verdampft, mit Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit nun mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. So wurden 0,795 Grammen phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak von ausgezeichneter Schönheit erhalten.

In diesen 0,795 Grammen sind enthalten:

Phosphorsäure	0,306
Manganoxydul	0,304
	0,610.

Die von dem phosphorsauren Ammoniak-Manganoxydul getrennte Flüssigkeit, welche jetzt noch die übrige Phosphorsäure und das Natron nebst Salmiak enthielt, wurde zur Trockne gebracht, aus dem Rückstande der Salmiak verjagt und derselbe dann zum Glühen erhitzt. Ich erhielt so ein farbloses Glas, welches 0,395 wog.

Addirt man diese 0,395 Grammen zu den aus dem erhaltenen phosphorsauren Ammoniak-Manganoxydul berechneten 0,610 Grammen Phosphorsäure und Manganoxydul, so erhält man fast genau das zur Analyse verwandte Gewicht unserer Verbindung, nemlich 1,005 Grammen.

Der glasige sehr saure Rückstand, welcher das Natron und Phosphorsäure enthielt, löste sich leicht in Wasser auf. Zu dieser Auflösung setzte ich essigsaures Bleioxyd so lange noch ein Niederschlag entstand, der wohl grösstentheils paraphosphorsaures Bleioxyd war und der nicht weiter berücksichtigt wurde. Durch die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Bleioxydsalzes Schwefelwasserstoff geleitet, vom Schwefelblei abfiltrirt, die Flüssigkeit erst in einer Porzellanschale, zuletzt im Platintiegel abgedampft und der Rückstand von essigsaurem Alkali geglüht. Er wog dann 0,200 Grammen. Da derselbe aber noch von Kohle gefärbt war, so wurde er mit Wasser übergossen und die Kohle durch ein Filtrum getrennt. Die Lauge jetzt von neuem abgedampft und der Rückstand geglüht, gab 0,180 Grammen schneeweisses kohlensaures Natron, welche 0,105 Grammen Natron anzeigen.

Zieht man dies Gewicht von dem Gewichte der obigen glasigen Masse (0,395 Grammen) ab, so bleiben für die Phosphorsäure in derselben 0,290 übrig, also ziemlich genau dieselbe Menge Phosphorsäure, welche in dem gewonnenen phosphorsauren Ammoniak-Manganoxydul enthalten sind, (0,306 Grm.) wodurch sich schon erweist, dass auf 1 M. Gew. Manganoxydul 2 M. Gew. Paraphosphorsäure in diesem paraphosphorsauren Salze enthalten sind.

In den 1,000 Grammen des zur Untersuchung verwandten Glührückstandes sind also nachgewiesen worden:

Phosphorsäure	0,596
Manganoxydul	0,304
Natron	0,105
	1,005.

Da nun 1,000 Grammen dieses Rückstandes gleich sind, 1,340 unseres paraphosphorsauren Salzes, und da in diesem wie oben angeführt 4,9 Procent Ammoniak und 20,44 Proc. Wasser enthalten sind, so bestehen 100 Theile davon aus:

Phosphorsäure	44,36
Manganoxydul	22,57
Natron	7,73
Ammoniak	4,90
Wasser	20,44
	100,00.

Zweite Analyse. 0,746 Grammen des Glührückstandes, welche gleich sind 1,000 Grammen unseres Salzes, wurden wie vorhin mit Salpetersäure behandelt, und durch Ammoniak phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul gefällt. Das Gewicht desselben betrug 0,600 Grammen, und diese enthalten:

Manganoxydul	0,229
Phosphorsäure	0,229
	0,458.

Aus der von diesem Salze getrennten Flüssigkeit wurde durch Ammonium-Talciumchlorid phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt, welche nach dem Glühen 0,337 phosphorsaure Talkerde gaben. In diesen sind 0,214 Phosphorsäure enthalten.

Nachgewiesen wurden also:

Manganoxydul				0,229
Phosphorsäure	0,229	+ 0,214	=	0,443
				0,672.

Es ergiebt sich ein Deficit von 0,072, welches in Natron bestehen muss. 100 Theile des Glührückstandes enthalten hiernach:

Manganoxydul	30,7
Phosphorsäure	59,2
Natron	10,1
	100,0;

100 Theile des Salzes aber:

Phosphorsäure	44,6
Manganoxydul	22,9
Natron	7,2
Ammoniak	4,9
Wasser	20,4
	100,0.

Dritte Analyse. 1,907 Grammen des geglühten Salzes, welche 2,575 Grammen des ungeglühten entsprechen, wurden auf eben beschriebene Weise mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt, und diese Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefelmangan wurde feucht mit dem Filter in eine Digerirflasche gegeben, Wasser zugefügt und vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so dass dieselbe nur wenig überschüssig war. Die erhitzte Flüssigkeit wurde dann von dem Ungelösten getrennt und Anfangs in einer Porzellanschale, später im Platintiegel abgedampft, gegen das Ende unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel. Der trockne Rückstand gab, mittelst einer einfachen Spirituslampe so lange geglüht als noch Dämpfe von Schwefelsäure entwichen, 1,205 Grammen vollkommen weisses schwefelsaures Manganoxydul. In diesen sind nach den Tabellen in Rose's analytischer Chemie 0,560 Gramme Manganoxydul enthalten.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Natron und die Phosphorsäure nebst Salmiak enthielt, wurde eingedampft und der Rückstand im Platintiegel geglüht. Er stellte, wie der bei der ersten Analyse auf gleiche Weise erhaltene, ein farbloses Glas dar, und wog 1,330 Grammen. Dieses Gewicht giebt mit dem des gefundenen Manganoxyduls fast genau das Gewicht der zur Untersuchung verwandten Menge, nemlich 1,898 Grammen. Das Glas löste sich leicht in erwärmtem Wasser. Diese Auflösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlage ge-

trennt, wie oben angegeben durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingedampft, geglüht, der Rückstand nochmals gelöst, abgedampft und geglüht. Auf diese Weise erhielt ich 0,385 vollkommen weisses kohlensaures Natron. Obgleich schon durch frühere Versuche mit dem Löthrohre nachgewiesen war, dass das Alkali wirklich Natron war, es auch füglich kein anderes sein konnte, sättigte ich doch zur fernern Bestätigung 0,350 Grammen desselben mit Schwefelsäure, dampfte die Lauge ab und glühte den Rückstand. Er wog 0,460 Grammen, und setzte es vollkommen ausser Zweifel, dass das Alkali Natron war. Denn:

53,3 (M. G. des kohlensauren Natrons):
71,3 (M. G. des schwefelsauren Natrons = 0,350: 0,468.

Die geringe Differenz erklärt sich durch eine Spur Schwefelsäure, welche bei dem kohlensauren Natron sich schon befand, und die wahrscheinlich durch den Schwefelwasserstoff hineingekommen war. Die erhaltenen 0,385 Grammen kohlensauren Natrons entsprechen 0,226 Grammen Natron. Wenn man nun, wie es nach den Erfahrungen aller Analytiker am genaueste ist, die Phosphorsäure durch den Verlust findet, so ergiebt sich die Zusammensetzung der zur Untersuchung verwandten 1,907 Grammen des geglühten Salzes zu:

Manganoxydul	0,568
Phosphorsäure	1,113
Natron	0,226
	1,907.

Es enthalten hiernach 100

des geglühten Salzes:		*des ungeglühten Salzes:*
Manganoxydul	29,78	22,245
Phosphorsäure	58,36	43,568
Natron	11,86	8,847
	100,00.	
	Ammoniak	4,900
	Wasser	20,440
		100,000.

Zieht man aus den drei unter sich ziemlich übereinstimmenden Analysen das Mittel, so ergiebt sich die Zusammensetzung des *geglühten* Salzes in 100 zu:

			Sauerstoffgehalt
Manganoxydul	30,30	—	6,795
Natron	10,80	—	2,760
Phosphorsäure	58,90	—	32,990
	100,00;		

des *ungeglühten* Salzes aber zu

		Sauerstoffgehalt
Manganoxydul	22,37	4,980
Natron	7,90	2,010
Ammoniak	4,90	
Phosphorsäure	44,37	24,900
Wasser	20,46	18,180
	100,00;	

und es zeigt sich so, dass der Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure das Einfache vom Sauerstoffe des Manganoxyduls, der Sauerstoff des Wassers das $3\frac{1}{2}$fache desselben und der des Natron die Hälfte ist. Letzteres Verhältniss, welches offenbar das richtigere ist, tritt besonders genau hervor, wenn man die Resultate der dritten Analyse zu Grunde legt.

Es sind sonach in unserm paraphosphorsauren Natron-Ammoniak-Manganoxydul verbunden:

1 M. Gew.	Manganoxydul	35,672
$\frac{1}{2}$ —	Natron	15,600
$\frac{1}{2}$ —	Ammoniak	8,590
2 —	Phosphorsäure	71,384
$3\frac{1}{2}$ —	Wasser	31,500
		162,746,

was in 100 beträgt:

Manganoxydul	21,920
Natron	9,585
Ammoniak	5,278
Phosphorsäure	43,863
Wasser	19,354
	100,000.

Wir finden also in diesem Salze gleiche Mischungsgewichte Säure und Base mit einander vereinigt und aufs Neue bestätigt, was Graham vor kurzem durch interessante Versuche gezeigt hat, dass die Paraphosphorsäure vorzüglich charakterisirt ist, durch die Neigung, einfach saure Salze zu bilden, während die Phosphorsäure vorzugsweise $\frac{2}{3}$ saure, die Metaphosphorsäure (die geglühte Phosphorsäure) aber doppelt saure Salze bildet*).

Ehe ich Grahams Abhandlung gelesen hatte, also noch der Meinung war, dass die im geglühten phosphorsauren Natron enthaltene und die für sich geglühte Phosphorsäure eine und

*) Auf diese Arbeit Graham's werden wir in einem der nächsten Hefte zurückkommen. D. Red.

dieselbe isomerische Modification der Phosphorsäure sei, versuchte ich, was sehr nahe lag, um Natron zu vermeiden, ein Manganoxydulsalz mit geglühter Phosphorsäure und Ammoniak darzustellen; es gelang mir aber nicht, indem der anfangs entstandene Niederschlag sich im Ammoniak auflöste, eine geringe Menge desselben blieb zwar zurück, schien aber von gewöhnlicher Phosphorsäure herzurühren, von welcher eine kleine Menge schon wieder entstanden war, was durch Silberauflösung nachgewiesen wurde.

Demohngeachtet glaube ich, dass schon früher ein Chemiker ein metaphosphorsaures Doppelsalz, doch nicht ganz rein, unter den Händen gehabt hat.

Als Wach nemlich vergeblich sich bemüht hatte, aus geglühtem phosphorsauren Natron, Talkerdeauflösung und Ammoniak eine paraphosphorsaure Ammoniak-Talkerde darzustellen, was ich, beiläufig gesagt, ebenfalls bis jetzt ohne Erfolg versucht habe, schlug er den Weg ein, geglühte Phosphorsäure mit Ammoniak vorsichtig in der Kälte zu sättigen und diese Flüssigkeit zu einer Bittersalzlösung zu geben. Auf diese Weise erhielt er eine zähe Masse, welche beim Trocknen glasartig wurde. Einer Analyse zufolge bestand dies Salz in 100 aus:

4	M. Gew.	Talkerde	14,783
1	— —	Ammoniak	3,068
8⅓	—	Pyrophosphorsäure	53,187
18	—	Wasser	28,963
			100,000,

und es ist gewiss nicht zuviel, zu glauben, dass er ein metaphosphorsaures Salz vor sich gehabt hat, gemengt mit einer geringen Menge eines andern phosphorsauren Salzes. Möglich edoch, dass noch eine isomerische Modification der Phosphorsäure gefunden wird, welche Neigung hat, Salze von angegebenen oder ähnlichen Zusammensetzungen zu bilden.

II.

Ueber die Anwendung der unauflöslichen Salze als Scheidungsmittel in der chemischen Analyse,

von

Horace Demarcay.

Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. April 1834. S. 398—412.

Die Zerlegung der auflöslichen Salze vermittelst unauflöslicher hat die Aufmerksamkeit der ausgezeichnetsten Chemiker auf sich gezogen. Gay-Lussac und Dulong haben sich damit hauptsächlich zu dem Behufe beschäftigt, um die Theorie der Verwandtschaften und der chemischen Proportionen dadurch zu erläutern. Ein berühmter englischer Gelehrter, Herr Herschel hat sich deren Erfahrungen zuerst zur Anwendung auf die chemische Analyse bedient, und neuerdings haben andere Chemiker, insbesondere Herr Fuchs, den Gebrauch des kohlensauren Kalks und der übrigen kohlensauren alkalischen Erden zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden des Mangans, Kobalts, Nickels u. s. w. vorgeschlagen. Indess kann Herr Herschel alle jene Thatsachen, auf welche der deutsche Chemiker seine Versuche stützt, als die seinigen in Anspruch nehmen*).

Die Carbonate der alkalischen Erden und die anderer Metalloxyde bieten auf den ersten Blick so grosse Vortheile, als sichere und bequeme Scheidungsmittel, dar, dass es auffallend erscheint, ihre Anwendung bis jetzt so eingeschränkt und so wenig gekannt zu sehen. Der Zweck nachfolgender Versuche war, alle Vortheile, welche man aus deren Anwendung in der chemischen Analyse ziehen kann, einer aufmerksamen Prüfung zu unterwerfen.

Eine Reihe von Metalloxyden wird charakterisirt durch die Unfähigkeit, die Säuren vollständig zu neutralisiren, und durch

*) Es ist ein eigenthümliches Ding mit dieser Art von Reclamationen; dieselben Ansprüche, welche Herr Herschel an die von Fuchs empfohlene Scheidungsmethode zu machen hat, würden bei einer Menge von Erfindungen und Entdeckungen von Männern geltend gemacht werden können, denen man sie, und wohl nicht ganz mit Unrecht, in der Regel nicht zuzuschreiben pflegt. D. Ueb.

die Eigenschaft, nur im Ueberschusse von Säuren sich aufzulösen. Dahin gehören die Oxyde des Eisens, des Chroms, des Zinnes, des Wismuths und des Antimons, so wie die Oxyde der elektro-negativen Metalle, welche die Eigenschaft schwacher Säuren besitzen; diese letztern sind isomorph unter sich und ihr Sauerstoffäquivalent ist genau dasselbe. Setzt man zu der Auflösung eines dieser Metalloxyde, welche, wie oben gesagt, einen Ueberschuss an Säure enthalten muss, entweder ein Alkali oder irgend eine Base, die sich des Säureüberschusses bemächtigt, so ist klar, dass jenes Oxyd, ohne Einmischung einer stärkern Verwandtschaft, niedergeschlagen werden wird.

In der That, wenn man kohlensauren Kalk, Baryt, Strontian oder kohlensaure Magnesia zur Auflösung eines beliebigen Eisenoxydsalzes fügt, so erfolgt schon in der Kälte Zersetzung und das Oxyd wird so vollständig niedergeschlagen, dass die empfindlichsten Reagentien keine Spur mehr davon anzeigen. Man kann unmittelbare Anwendung von diesem Verfahren machen, um das Eisenoxydul, die Oxyde des Mangans, des Kobalts und des Nickels vom Eisenoxyde zu trennen; es genügt, dazu kohlensauren Kalk, Baryt oder kohlensaure Magnesia*) in die Auflösung zu werfen, um das Eisen augenblicklich niederzuschlagen; die Flüssigkeit enthält nicht eine Spur mehr davon zurück. Diese Methode scheint nichts Neues zu haben, da sie von andern Chemikern bereits angewandt ist; aber ich glaube, man hat noch nicht wahrgenommen, dass die Auflösung, um eine genaue Scheidung zu bewerkstelligen, ganz kalt erhalten werden müsse.**) Wir werden weiterhin sehen, dass dieses Verfahren, wenn man die Wirkung der Wärme damit verbindet, nichts Empfehlenswerthes hat, im Gegentheile vielmehr verwerflich ist.

Ich muss hier bemerken, dass man das kohlensaure Natron und Ammoniak, kochend in die Auflösung geschüttet, angewandt hat, um das Eisenoxyd vom Manganoxydul und vom Ko-

*) *Carbonata . . de „manganèse,“* wie im Originale steht, ist, dem vorhergehenden Satze nach zu urtheilen, ein Druckfehler, und soll ohne Zweifel heissen *„de magnesie.“* D. Ueb.

**) Dass auch dieses bereits von Herrn von Kobell geschehen ist, wissen die Leser dieser Zeitschrift. (Vgl. Bd. 1. Hft. 2. S. 81.). D. Ueb.

baltoxyde zu trennen. Herschel hat gezeigt, dass man, wenn die Neutralität sorgfältig beobachtet wird, in dieser Weise eine mathematisch genaue Scheidung bewerkstelligen könne. In der That, setzt man zu einer kochenden Auflösung, die z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Manganoxydul enthält, einige Tropfen kohlensauren Ammoniaks, so entsteht ein Niederschlag, der ausser dem Eisenoxyde noch kohlensaures Kobaltoxyd und kohlensaures Manganoxydul enthält. Wenn man sie aber anhaltend kochen lässt, so verändert der Niederschlag seine Natur, die kohlensauren Metalloxyde bemächtigen sich der Säure des unverändert gebliebenen Eisensalzes und, während jene sich wieder auflösen, fällt gleichzeitig eine entsprechende Menge Eisenoxyd nieder. Die Zersetzung der anfänglich gebildeten kohlensauren Metalloxyde verursacht ein sichtbares Freiwerden von Kohlensäure, und setzt man so lange kohlensaures Natron oder Ammoniak hinzu, als dieses Freiwerden sich wahrnehmen lässt, indem man gleichzeitig Sorge trägt, mittelst Lackmuspapiers der Neutralität der Lösung sich zu versichern: so kann man das Eisenoxyd vollständig trennen. Die Anwendung der kohlensauren alkalischen Erden gewährt aber den grossen Vortheil, dass ein Ueberschuss nicht schadet, während die andere Methode die grösste Aufmerksamkeit erfordert; dieser Vortheil verschafft der Anwendung dieser Carbonate einen grossen Vorzug.

Nun aber entsteht die Frage: welches kohlensaure Salz der alkalischen Erden verdient in der Analyse als Fällungsmittel den Vorzug? Die kohlensauren Salze des Kalks, der Magnesia, des Baryts und des Strontians leisten gleich gute Dienste. Ihre Wirkung ist dieselbe; aber offenbar enthält die Lösung, aus welcher das Metalloxyd gefällt worden, eine entsprechende Menge derjenigen Base, deren man sich zum Fällen bedient hatte; und da es wenigstens eben so schwierig ist, den Kalk und die Magnesia von den Oxyden des Nickels und Kobalts und von dem Manganoxydul zu scheiden, als diese letzteren frei von Eisen zu erhalten; so würde die Anwendung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia die Analyse nur verwickeln, anstatt zu vereinfachen, und man würde die Methode mit dem kohlensauren Natron und Ammoniak vorzuziehen haben.

Die Anwendung des kohlensauren Baryts und Strontians bietet hingegen viel Bequemlichkeit für die Analyse dar, und

nicht die geringste Schwierigkeit. Hat man ein Mineral aufgelöst, um es zu analysiren, und das Eisen, mittelst Salpetersäure oder Chlornatrons, vollständig oxydirt, so schlägt sich das Oxyd, nach einem Zusatze von kohlensaurem Baryt, in der Kälte völlig nieder. Die Auflösung enthält nun neben den anderen Metalloxyden eine dem präcipitirten Eisenoxyd entsprechende Barytmenge; nichts ist leichter als die Scheidung dieser letztern; es reicht hin, verdünnte Schwefelsäure zur Flüssigkeit hinzuzusetzen und den dadurch gebildeten schwefelsauren Baryt nachher durch Filtriren zu trennen; die übrigen Metalloxyde lassen sich dann leicht vermittelst der gewöhnlichen Reagentien scheiden.

Das durch kohlensauren Baryt als basisches Salz gefällte Eisenoxyd ist gemengt mit dem Ueberschusse des hinzugefügten Carbonats; indem man den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bleibt der Baryt zurück und das vollständig aufgelöste Eisen kann nun durch Ammoniak gefällt werden.

Dieses Verfahren lässt nichts zu wünschen übrig, wenn das Eisenoxyd von den Oxyden des Kobalts, des Mangans und Nickels zu scheiden ist. Ich habe es auch angewandt, um das Ceroxyd frei von Eisen zu erhalten. Der angewandte Cerit bot mir eine Erscheinung dar, die bis jetzt unbemerkt geblieben ist. Salzsäure bewirkte, auf das sehr fein gepulverte Mineral gegossen, starke Entwickelung eines Gases, das ich als Wasserstoffgas, demjenigen ganz ähnlich, welches man mittelst Eisen und Zink bereitet, erkannt habe. Das aufgefangene Gas bot alle Erscheinungen dar, die den Wasserstoff charakterisiren; mit atmosphärischer Luft gemengt bildete es Knallluft u. s. w. Ich pulverte nun eine kleine Portion Cerit in einem Achatmörser recht fein, und erhielt nach dem Schlämmen desselben einen Rückstand von metallischem Eisen, einem Körper, der bis jetzt in diesem Zustande noch nicht in jenem Minerale wahrgenommen worden war. Um mich von dieser Thatsache völlig zu überzeugen, erwärmte ich den durch Schlämmen erhaltenen Rückstand mit Essigsäure, und erhielt hierauf durch Ammoniak einen Niederschlag, der mir das Vorhandensein des Eisens im metallischen Zustande bewies. Der recht fein gepulverte Cerit wurde mit Salzsäure behandelt und die Auflösung

mit Vorsicht bis zur Trockne verdampft, um die Kieselerde zu scheiden. Ich erhitzte den Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser; die Flüssigkeit liess ich mit ein wenig Salpetersäure kochen, um das Eisen vollständig zu oxydiren und setzte *kalt* kohlensauren Baryt hinzu. Das Eisenoxyd wurde vollständig niedergeschlagen, und nach Scheidung des Baryts durch Schwefelsäure erhielt ich mittelst kohlensauren Kalis einen schön weissen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul.

Besonders ist die Anwendung des kohlensauren Baryts äusserst bequem und fördernd bei der qualitativen Analyse von aus *Eisen*, *Thonerde*, *Magnesia* oder *Mangan* bestehenden Mineralien. Man löst in Salzsäure und setzt, nachdem man hierauf die Lösung ein wenig mit Salpetersäure hat kochen lassen, kohlensauren Baryt im Ueberschusse *kalt* hinzu, wodurch blos das *Eisen* gefällt wird. Dann fügt man Salmiaklösung und nachher Ammoniak zur filtrirten Flüssigkeit; hiedurch wird die *Thonerde* niedergeschlagen. Leicht ist nunmehr das *Mangan* oder die *Magnesia* aufzufinden; *erstens*, indem man mit Chlornatron erhitzt, wodurch *Mangan-Hyperoxydhydrat* sich bildet, das in Form eines schwarzbraunen Pulvers sich niederschlägt; die *Magnesia* vermittelst phosphorsauren Ammoniaks. Es giebt keine raschere und sicherere Methode zur Auffindung und Scheidung dieser Oxyde in der ganzen analytischen Chemie.

Das *Wismuthoxyd* verhält sich in seinen Auflösungen ganz ähnlich wie das Eisenoxyd. Bekanntlich ist dessen Anwesenheit leicht zu erkennen, aber die Scheidung vom Kupfer und vom Blei, welche gleichfalls gefällt werden vom Schwefelwasserstoff, bietet einige Schwierigkeiten dar. Eine Lösung, die blos *Wismuth* und *Kupfer* enthält, wird durch kohlensauren Baryt in der Kälte gänzlich zerlegt und das Wismuthoxyd vollkommen frei von Kupfer daraus niedergeschlagen. Auf dieselbe Art lässt sich Wismuth vom Blei, vom Mangan und vom Nickel trennen. Zwar kann, was die beiden letztern Metalle anbelangt, das Nämliche wohl auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden, jedoch minder leicht; denn das Schwefelmetall (Schwefelwismuth) muss erst in Salpetersäure wieder gelöst und von Neuem gefällt werden, während bei Anwendung

des kohlensauren Baryts nichts weiter nöthig ist, als das Wismuthoxyd in Schwefelsäure zu lösen*).

Das *Antimonoxyd* und das *Zinnoxyd* können aus ihren Auflösungen in Salzsäure vollständig durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen werden; sie verhalten sich in dieser Beziehung genau wie das Eisen und das Wismuthoxyd. Diese Scheidungsmethode gewährt grosse Bequemlichkeit bei vielen Analysen, die sich im praktischen Leben häufig darbieten. Ich will deren nur zwei näher bezeichnen. Man nimmt gewöhnliches Zinn zur Verfertigung vieler Gefässe für den häuslichen Gebrauch; von Wichtigkeit ist es, die Quantität des Bleies, Kupfers und Antimons zu bestimmen, die in der dazu verwandten Legirung vorhanden sind. Ersteres wird betrügerischer Weise, das zweite, das Kupfer, um der Zusammensetzung eine grössere Härte zu geben, hinzugesetzt. Wird diese Legirung in Salzsäure gelöst und lässt man durch die Auflösung Chlorgas lange genug hindurchstreichen, um alles Zinnoxydul in Oxyd umzuwandeln, so reicht es schon hin, in der Kälte kohlensauren Baryt hinzuzusetzen, um vollständig das Zinn- und das Antimonoxyd zu fällen, während Kupfer und Blei aufgelöst bleiben. In gleicher Weise lässt sich die Quantität des Bleis im künstlichen Schwefelantimon auffinden.

Wir kennen aber nur ein Mittel, *Zinn* vom *Antimon* zu scheiden; dieses ist von Herrn Gay-Lussac angegeben worden und besteht in der Reduction des Antimonoxyds durch metallisches Zinn. In dem Falle, wo man die Quantität des Zinnoxydes direct bestimmen will, was nach Gay-Lussac's Methode unmöglich ist, kann kohlensaurer Baryt angewandt werden. In der That wird das Oxydul des Zinns durch dieses Salz nicht gefällt wie das Oxyd. Wenn man daher Antimonoxyd vom Zinnoxydul aus einer Lösung beider Körper in Salzsäure scheiden will, so reicht es hin, kohlensauren Baryt hinzuzusetzen, welcher alles Antimon, ohne das Zinnoxydulsalz zu zersetzen, niederschlägt. Es leuchtet ein, dass man unter diesen Umständen so viel als möglich den Zutritt der Luft vermeiden muss, denn sonst geht das Zinnoxydul in Oxyd über und wird ebenfalls niedergeschlagen.

*) Viele Kobalterze enthalten Wismuth. Diese Methode ist vortrefflich zu deren Analysen. D. Verf.

Das *Chromoxyd* ist in seiner Zusammensetzung und in allen seinen Verbindungen dem Eisenoxyde so sehr ähnlich, dass a priori sich schliessen lässt, es werde sich gegen den kohlensauren Baryt eben so verhalten, wie jenes. In der That wird eine Auflösung des Chromoxyds in Salzsäure schon in der Kälte durch kohlensauren Baryt gänzlich zersetzt, indem dieser das Oxyd vollständig niederschlägt. Durch dieses Verfahren kann man das Chromoxyd leicht von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Mangans und von allen denen trennen, die ich weiter oben bei Gelegenheit des Eisenoxyds angeführt habe; sehr wichtig wird es, wenn die Auflösung Eisen und Chrom zugleich enthält. Man weiss, dass, wenn jenes Mineral, welches diese beiden Metalle enthält, mit Salpeter geschmolzen wird, das Chromoxyd in Chromsäure übergeht und sich mit dem Kali verbindet, welches ein leicht auflösliches Salz darstellt, während das Eisenoxyd zurückbleibt. Indess hat man grosse Schwierigkeiten zu überwinden, um diese beiden Metalle, wenn sie gleichzeitig in einer Säure gelöst sind, von einander zu scheiden; die kaustischen Alkalien lösen zwar das Chromoxyd sehr leicht auf, aber das Eisenoxyd hält immer eine gewisse Menge von Chrom zurück, so dass dieses Verfahren zu keinem scharfen Resultate führen kann. In diesem Falle sättigt man die Auflösung jener beiden Metalle mit Schwefelwasserstoff, und setzt nun kohlensauren Baryt, oder besser noch kaustische Magnesia, hinzu; das Chromoxyd wird dadurch vollständig gefällt und das Eisen bleibt als Oxydul aufgelöst. Der in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoff verhindert das Oxydul, sich in Oxyd umzuwandeln und in Folge dessen die Zerlegung dieses Salzes.

Das Oxyd und das Oxydul des *Quecksilbers* werden aus der Auflösung in Salpetersäure eben so gefällt, wie das Wismuthoxyd; man kann dieses Verfahren daher anwenden zur Scheidung dieses Metalls von denen, welche gleich ihm durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Wie bereits erwähnt, hat man die Anwendung der kohlensauren alkalischen Erden zur Scheidung verschiedener Oxyde empfohlen, ohne dass diese Idee verdiente Aufmerksamkeit auf sich gezogen hätte; indess liegt der Grund, warum diese Methode so wenig Beifall gefunden hat, darin, dass man nicht

genug den wichtigsten Umstand dabei beobachtet hat, die Temperatur nämlich, in welcher man die Fällung bewerkstelligen muss.

Ich habe die Art und Weise beobachtet, in welcher eine grosse Anzahl verschiedener Auflösungen sich gegen die unauflöslichen kohlensauren alkalischen Erden und Metalloxyde verhalten. Die Beschreibung dieser Versuche kann dazu dienen, diese Fällungsmittel zu classificiren.

Die Wirkung dieser Salze ist verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet, und nach der Säure, worin die Körper, Behufs ihrer Scheidung, aufgelöst werden. In der chemischen Analyse kommt hauptsächlich die Untersuchung der Auflösungen salpetersaurer Salze oder Metallchlorüre vor. Wir wollen zuerst die Art, wie diese Carbonate auf die Auflösungen der Chlorüre wirken, ins Auge fassen.

Wir finden, dass die *Chlorüre* des Kobalts, des Nickels, des Mangans, des Zinks und des Kupfers durch die Carbonate des Kalks, Baryts und der Magnesia vollständig zersetzt werden. Diese Metalloxyde werden gefällt, während der Kalk oder der Baryt u. s. w. ihrer Säure sich bemächtigt. Ich muss indess bemerken, dass in diesem Falle Wärme angewandt werden muss, wass beim Eisen und Chrom unnöthig ist. Die ebenerwähnte Zersetzung der Metallchlorüre steht im graden Widerspruche mit den Versuchen von Fuchs, in welchen Mangan, Nickel und Kobalt nicht durch kohlensauren Kalk gefällt worden sind. Dies bewog mich, jene Versuche mit der grössten Sorgfalt zu wiederholen, und stets habe ich gefunden, dass diese Metalle niedergeschlagen wurden, sowohl bei Anwendung von gepulverter gebrannter Kreide, als auch, wenn durch Fällung von Chlorcaliumlösung mittelst kohlensauren Natrons bereiteter kohlensaurer Kalk dazu genommen wurde, er mochte zuvor geglüht worden sein oder nicht. Der phosphorsaure Kalk (gebrannte Knochen) schlägt diese Oxyde gleichfalls nieder aus ihren Lösungen, jedoch als Phosphate. Die Chlorüre des Zinks und des Kupfers sind die, welche zuerst und mit der grössten Leichtigkeit gefällt werden. Es schien mir anfangs möglich, dass diese Wirkung bei jenen Metallen in einer Temperatur Statt finde, in der Kobalt und Nickel vielleicht aufgelöst blieben. Ich bediente mich eines Wasserbades, um mit Leichtigkeit die

Temperatur vermindern oder steigern zu können; der Versuch bewies mir, dass in einer Temperatur über 60° Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Kupfer durch den kohlensauren Kalk niedergeschlagen werden. Ich muss jedoch bemerken, dass die zur vollständigen Abscheidung erforderliche Zeit verschieden ist, dass zuerst aber das Kupfer und Zink, hernach das Kobalt und Nickel, und zuletzt erst das Mangan gefällt werden.

In gleicher Weise werden die Lösungen dieser Metallsalze durch die Carbonate des Strontians, des Baryts und der Magnesia zersetzt. Die nämliche Wirkung findet Statt, wenn die Oxyde in Salpetersäure gelöst sind; sie werden vollständig niedergeschlagen. Die kohlensauren alkalischen Erden können aber nicht zur Scheidung der Oxyde des Kobalts, des Nickels, des Zinks und des Mangans von einander angewendet werden; ich habe zu diesem Behuf einige Versuche angestellt, die ich kurz beschreiben will.

Die Oxyde des Kobalts, des Nickels und des Zinks sind löslich im kaustischen und im kohlensauren Ammoniak, während das Manganoxydul und das Bleioxyd dieses nicht sind. Hieraus könnte man schliessen, dass die erstern auch in Salmiak auflöslich wären; hinsichtlich des Manganoxyduls und des Bleioxyds musste man aber zu Versuchen seine Zuflucht nehmen. Die Metalloxyde, sowohl die völlig trocknen, als die eben erst gefällten, lösen sich vollständig in einer kochenden Salmiaklösung auf; und da diese Eigenschaft allen elektro-positiven Oxyden ohne Ausnahme zuzukommen scheint, so besitzen die kohlensauren und phosphorsauren Salze des Kalks, Baryts, Strontians, Zinks u. s. w. die Fähigkeit, sich im Chlorammonium aufzulösen, indem sie das Ammoniak austreiben.

Ich habe vermittelst anderer Oxyde das Kobalt vom Nickel und vom Mangan zu scheiden gesucht; allein das Resultat hat meinen Erwartungen nicht entsprochen. Setzt man z. B. rothes Quecksilberoxyd zu Kobalt, Nickel- oder Zinkchlorür, so werden diese Salze vollständig zerlegt; die Oxyde schlagen sich ohne Zweifel als basische Salze nieder und das Oxyd nimmt eine rothbraune Farbe an, derjenigen ähnlich, welche man durch einen unzureichenden Zusatz von Kalkwasser oder von einem Alkali zu einer Sublimatlösung erhält. Eine Lösung des Kobalt-, Nickel- oder Zinkoxyds in Salpetersäure erleidet nicht

die geringste Veränderung, wenn man sie mit Quecksilberoxyd kochen lässt; die Oxyde werden nicht gefällt und es bildet sich kein basisches Salz. Man weiss aber auch, wie gering die Verwandtschaft des Quecksilberoxyds zu der Salpetersäure ist, da schon heisses Wasser ihre Verbindung in ein saures Salz und in Quecksilberoxydhydrat zerlegt.

Setzt man Ammoniak, aber nicht im Ueberschusse, zu salpetersaurem Blei, so erhält man einen voluminösen weissen Niederschlag, der nichts Anders ist, als basisch salpetersaures Blei. Erhitzt man dieses Salz mit salpetersaurem Kobalt, Nickel oder Zink, so werden diese letztern zerlegt und die Oxyde werden niedergeschlagen. Das Zinnoxydul bringt mit Hülfe der Wärme die nämliche Wirkung in diesen Lösungen hervor.

Ich habe durch ähnliche Processe das Zink vom Nickel und vom Kobalt zu scheiden gesucht. Diese Versuche haben mich zu folgenden Erfahrungen geführt:

Man kennt bis jetzt nur eine einzige sichere und genaue Methode, das Zinkoxyd vom Kobalt – und vom Nickeloxyde zu trennen. Sie besteht darin, dass man über das Gemenge dieser Oxyde, die man gleichzeitig bis zum Rothglühen erhitzt, einen Strom von Salzsäuregas hinwegleitet. Es bilden sich Nickel – und Zinkchlorür; dieses letztere sublimirt in der Rothglühhitze und kann daher vom Nickel, welches völlig feuerbeständig ist, geschieden werden. Man kann die Quantität des in dem Gemenge enthaltenen Zinks berechnen, indem man das Nickelchlorür wägt. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber die Schwierigkeit, es mit Genauigkeit anzustellen, macht ein einfacheres wünschenswerth.

Wenn man zu einer Lösung des Zinks – oder Nickeloxyds kaustisches Kali setzt, so werden beide gefällt; aber ein Ueberschuss von Kali löst den grössten Theil des Zinks, vorzüglich beim Erhitzen, wieder auf. Ein Theil bleibt jedoch immer dem Nickel beigemengt, darum ist diese Methode, welche sich auf dem ersten Blick durch ihre Einfachheit empfiehlt, schon längst von den Chemikern aus der quantitativen Analyse als eine ungenaue verbannt worden.

Fällt man eine Lösung dieser beiden Oxyde, des Zinks und des Nickels, mittelst kohlensauren Natrons und erhitzt man sie dann mit im Ueberschusse hinzugesetztem Chlornatron, (chlo-

rite de soude) so verändert der Niederschlag seine Natur; er wird schwarz und flockig und das Nickeloxyd wandelt sich in Hyperoxyd um. Es stand zu hoffen, diese Veränderung werde die ausgezeichnete Verwandtschaft des Nickels zum Zinke vernichten. Ich liess den Niederschlag daher mit Kali kochen, welches, ohne das Nickelhyperoxyd zu verändern, alles Zinkoxyd auflösen konnte; aber das Hyperoxyd hielt immer noch eine gewisse Menge von diesem letzteren zurück, wovon ich mich mittelst Salzsäuregases überzeugte. Diese Menge war zwar sehr gering, aber dennoch beträchtlich genug, um dieses Scheidungsmittel als ein ungenaues verwerflich zu machen. Ich glaubte anfangs, ein Theil des Nickeloxydes möge sich vielleicht nicht in Hyperoxyd umgewandelt haben; als ich diese beiden Metalle aber mittelst Schwefelkaliums in Schwefelmetalle umwandelte und diese mit Chlornatron und mit kaustischem Kali kochen liess, erhielt ich ebenfalls einen zinkhaltigen Niederschlag von Nickelhyperoxyd. Ein beachtungswerther Umstand ist die Leichtigkeit, womit sich dieses Hyperoxyd in einer sauren oder neutralen Lösung zersetzt, während dieses in einer stark alkalischen Flüssigkeit, selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers, nicht geschieht.

Dieselben Versuche stellte ich mit Zink und Kobalt an, jederzeit aber mit eben so wenig Erfolg. Chlornatron wandelte das Kobaltoxyd anfangs in Hyperoxyd, späterhin aber in Kobaltsäure um, welche die Auflösung grün färbte. Diese zersetzte sich selbst nach und nach in Oxygen und in Hyperoxyd, wenn man die Auflösung verdampfte.

Ich nahm salpetersaures Zink und salpetersaures Nickel und verdampfte beide in einer Platinschale über einer Weingeistlampe bis zur Trockne, liess hernach schwach rothglühen, und erhielt nun einen aus basisch salpetersaurem Zink und Nickelhyperoxyd, bestehenden Rückstand, den ich in mit 10 Theilen Wasser verdünnter Essigsäure erhitzte, aber ohne es kochen zu lassen, um das Zink aufzulösen. Ich filtrirte das Nickelhyperoxyd ab und analysirte es nach dem Auswaschen und Trocknen vermittelst Salzsäuregas; ich erhielt Zinkchlorür.

Einen andern Theil dieses Gemenges von basisch salpetersaurem Zink, und Nickelhyperoxyd erhitzte ich mit kaustischem Kali so stark, dass dieses letztere zum Schmelzen kam;

nach Lösung des Rückstandes in kochendem Wasser, filtrirte ich. Das Hyperoxyd hatte Zink zurückgehalten. Ich wiederholte den Versuch, indem ich das Nickelhyperoxyd kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelte, um das zurückgebliebene Zink aufzulösen; dieser Versuch gelang noch weniger, als die vorhergehenden.

Ich suchte die Sublimation des Zinkchlorürs durch Vermischung und Erhitzung mit Salmiak zu erleichtern. In dieser Absicht verdampfte ich eine Auflösung von Zinkchlorür, Nickelchlorür und Salmiak in einer sehr weiten Platinschale und erhitzte bis zum Rothglühen. Die Sublimation ging mit Schnelligkeit von Statten, war aber nicht vollständig, wovon ich mich überzeugen konnte, wenn ich einen Strom von Salzsäuregas über das Nickelchlorür hinwegstreichen liess.

Zur Haus- und Landwirthschaftlichen Chemie.

I.

Versuch einer wissenschaftlichen Begründung der Zimmerheitzung und eine darauf gegründete vortheilhaftere Ofenconstruction,

von

Moritz Meyer.

Die Aufgabe der Zimmerheitzung stellt folgende Forderungen: 1) es soll ein Raum von 2500 bis 5000 Kubikfuss, der von Mauern und Glasfenstern eingeschlossen ist, auf eine Temperatur von 13 bis 16° R. gebracht und erhalten werden, während die äussere ihn umgebende Luft eine niedere Temperatur hat.

2) Dem Erwärmungsapparate kann nicht die vortheilhafteste Stelle, mitten im Raume, sondern nur an einer Wand, oder in einer Ecke, und zwar nur ein Platz von 150 bis 300 Kubikfuss eingeräumt werden.

3) Die Heitzung muss möglichst wohlfeil sein, also von dem gegebnen Brennmaterial den höchstmöglichen Nutzen ziehn.

4) Die Heitzung darf weder dem Eigenthum, noch der Gesundheit Gefahr bringend sein.

Die Erfüllung dieser Bedingungen wird um so schwieriger, je grösser der Unterschied zwischen dem Raume des Zimmers und dem des Heitzapparates wird, je mehr die Temperatur der äusseren Luft unter die für die innere geforderte von pp. 16° fällt, und je leichter ein Austausch der Temperatur beider

Luftmengen, sowohl durch Ritze in den Umfassungen, als auch durch starke Wärmeleitungs - oder Strahlungsfähigkeit derselben möglich wird. — Es ist Sache des Baumeisters, die Verhältnisse des Raumes und der Ableitung möglichst günstig zu stellen.

Zur Hervorbringung von Wärme für den vorliegenden Zweck bietet sich für jetzt nur die Verbennung von Kohlenwasserstoffgas, von Vegetabilien oder dem Kohlenskelett bereits zersetzter Vegetabilien.

Sollen diese Stoffe die höchste damit erzeugbare Wärme geben, so muss das Kohlenwasserstoffgas ganz zu kohlensaurem Gase und Wasserdampf verbrennen, die Vegetabilien müssen Kohlenwasserstoff im Maximo entwickeln, der wie der obige verbrennt, die überschüssige Kohle, so wie im letzten Falle das Kohlenskelett, müssen vollständig zu kohlensaurem Gase verbrennen. Eine Bildung von Kohlenoxydgase würde einen dreifachen Nachtheil haben, einmal, indem bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Oxyd bei weitem weniger Wärme frei wird, als bei Bildung von kohlensaurem Gase, zweitens, indem das leichtere Kohlenoxydgas bei gleicher Ausdehnung viel schneller nach oben, also aus dem Verbrennungsraume entweicht, als das schwere kohlensaure Gas, und drittens, weil etwas in das Zimmer gelangendes Kohlenoxydgas gefährlicher für die Respiration ist, als das kohlensaure, das sich nach unten senkt, und nicht wie das erstere gleichmässig in allen Höhen mit der atmosphärischen Luft mischt.

Dem Brennmateriale muss zur Verbrennung so viel Sauerstoff als zu jener Bildung von kohlensaurem Gase und Wasser nöthig ist, zugeführt werden; eine geringere Menge würde Bildung von Kohlenoxydgase herbeiführen, eine grössere Menge würde, wenn der Sauerstoff nicht die Temperatur der Flammen mitbrächte, diese abkühlen. Aber selbst die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmeng muss erst zur höhern Temperatur erhoben werden, um die Verbrennung möglichst vortheilhaft fortzuführen; bringt er diese Temperatur nicht mit, so entzieht er sie der Flamme, schwächt also die Wirkung derselben. Das Sauerstoffgas muss daher schon möglichst heiss zur Flamme treten.

Ist das Sauerstoffgas mit vielem Stickstoffgase gemengt, wie es in der atmosphärischen Luft der Fall ist, so kann das

Brennmaterial den Sauerstoff nicht völlig aus dem Gemenge heraus lösen; die theoretisch genau erforderliche Menge von Sauerstoffgas würde daher, in atmosphärischer Luft geboten, in der Wirklichkeit nicht zur Verbrennung, wie sie oben verlangt worden, ausreichen. Ein bedeutendes Uebermaass würde dagegen hier noch mehr als bei reinem Sauerstoffgase schaden, da die Abkühlung der Flamme durch die grosse Menge, übrigens unthätigen Stickstoffgases noch grösser werden würde. — Hier ist deshalb auch doppelte Veranlassung, selbst die richtige Menge der Luft vor dem Eintritt in die Flamme zu heitzen. Es muss also dem Brennmaterial so viel atmosphärische Luft zugeführt werden, dass *ein kleiner Ueberschuss an Sauerstoffgas* vorhanden ist, und die Luft muss möglichst stark erwärmt sein, ehe sie zum Brennmaterial gelangt.

Bei der Umwandlung von flüssigem Wasser zu Wasserdampf von gleicher Temperatur wird bekanntlich eine grosse Menge Wärme gebunden, die für die Heitzwirkung verloren geht. — Wasserdampf wird dagegen durch glühende Kohle, und schon brennendes Kohlenwasserstoffgas zerlegt, und durch die Verbrennung der Kohle im daraus sich bildenden nahe reinen Sauerstoffgase eine sehr hohe Temperatur erzeugt; nasses Brennmaterial giebt daher wenig Wärme, da es sich selbst erst den Wasserdampf bilden muss, und dieser die Flamme um sich her abkühlt und sie unfähig macht, die Zerlegung desselben zu bewirken; trocknes Brennmaterial giebt aber eine sehr viel höhere Temperatur als gewöhnlich, wenn man ihm bereits gebildeten Wasserdampf zuführt. — Eine heisse mit etwas Wasserdampf gemengte atmosphärische Luft wird daher für die Praxis die beste Beförderin einer möglichst vortheilhaften Verbrennung sein.

Es kommt aber nun ferner darauf an, auf welche Weise die Luftströmung das Brennmaterial trifft, namentlich ist dies wichtig, wenn sich über demselben ein Flammenkegel bildet, wie es bei unzersetzten Vegetabilien Statt hat. Trift die Luftströmung nämlich die Flamme oder das Brennmaterial nur an der Peripherie, oder gar nur von Einer Seite derselben, so muss die Verbrennung, selbst bei hinreichender Luftmenge, immer sehr unvollständig bleiben, da die Luft nicht bis zum Innern dringt, sondern unzersetzt durch die stärkere Erwärmung aufsteigt. Soll daher die Verbrennung der vollständigen

möglichst nahe kommen, so muss die Luft von *unten* und auf *die ganze untere Fläche des Brennmaterials gleichmässig vertheilt* in dasselbe eintreten.

Dies sind die Bedingungen für die richtige Verbrennung; wir haben nun noch ihre beste Benutzung für den vorliegenden Zweck zu betrachten. Unstreitig am vortheilhaftesten würde es sein, wenn die Verbrennung fortdauernd im Gange bliebe, und zwar, wenn sie in gewissen Zeiten genau so viele Wärme frei machte, als in derselben Zeit durch die Umfassung des Zimmers nach aussen durch Wärmeleitung und Ausstrahlung verloren ginge. Eine solche Heitzung würde sich bei Anwendung von Kohlenwasserstoff sehr leicht erzeugen lassen, indem hier die, durch verschieden grossen Verlust nach aussen nöthig werdenden, Correktionen sich leicht mittelst eines regulirenden Hahnes bewerkstelligen lassen würden. Liesse sich das Kohlenwasserstoffgas wohlfeil genug in der erforderlichen Menge darstellen, so wäre diess die vortheilhafteste Heitzmethode. — Es würde zu weit führen, die hier etwa zu befolgenden Methoden anzugeben.

Für jetzt sind wir auf Brennmaterialien angewiesen, die sich weniger leicht reguliren lassen, schwerer brennbar sind, und grösserer Apparate bedürfen. Wir müssen daher von der continuirlichen zur intermittirenden Heitzung übergehn, d. h. zu einer Heitzung, die so viel Wärmeüberschuss über 16° giebt, dass der Wärmeverlust von der letzten Heitzung bis zur neuen ausgeglichen wird. Die hierbei zu erzeugende Temperatur wird aber nicht im geraden Verhältnisse mit den Pausen der Heitzung stehn dürfen, denn je höher die augenblickliche Steigerung der Temperatur wird, je grösser also der Unterschied zwischen der Temperatur der innern und äussern Luft ist, desto schneller wird der Austausch gehn, desto grösser wird dadurch der absolute Wärmeverlust sein; je länger daher bei übrigens gleichen Umständen die Pausen sind, desto mehr Brennmaterial wird ungenutzt verloren gehn.

Das Brennmaterial kann bei der Verbrennung seine Wärme entweder unmittelbar durch Mittheilung und Strahlung an das Zimmer abgeben, oder man lässt die erzeugte Wärme von einem andern Körper erst aufnehmen, und von diesem dann dem Zimmer mittheilen.

Die erste Heitzmethode, die wir, obwohl nicht vollkommen, bei *Kaminen* finden, wirkt besonders durch das *Ausstrahlen* der Wärme, da die, die Flamme umgebende Luft ein schlechter Wärmeleiter ist; die strahlende Wärme geht aber bekanntlich ohne bedeutende Erwärmung durch die Luft hindurch und erwärmt nur feste Körper, die sie trifft. Denken wir uns daher diese Heitzmethode in ihrer Vollkommenheit, d. h. mitten im Zimmer ohne alle nähere Umschliessung, so würde sie nicht dadurch wirken, dass sie die Luft unmittelbar erwärmte, sondern nur dadurch mittelbar, dass sie die Wände ringsum wärmte, dadurch die Ableitung nach aussen verminderte, und so die Wärme der Stubenluft mehr conservirte als sie durch neue Erwärmung reproducirte. Diese pausirende Heitzung würde sich daher in der Zimmerluft selbst nur wenig durch Fluktuationen (Steigen und Fallen) der Temperatur bekanntlich machen. Bei dieser Methode entweicht die durch Verbrennung erzeugte Luft sehr heiss, da sie wenige Ableiter findet; es geht also viele Wärme verloren.

Die zweite Heitzmethode, wo die Wärme erst an einen festen Körper übertragen wird, ist die mit *Oefen;* das Brennmaterial ist eng mit einem Wärmeleitenden Körper umgeben, der die von jenem erzeugte Wärme aufnimmt und sie an die Zimmerluft, durch längere Einwirkung auf dieselbe, nach und nach abgiebt. Es kommt nun darauf an, den Ofen so einzurichten, dass er einmal die obengenannten Bedingungen für die beste Verbrennung des Brennmaterials erfüllt, und dass er ferner von der erzeugten Wärme möglichst viel an die Zimmerluft überträgt. In Bezug auf die Zeit, in welcher dieses Uebertragen geschieht, kann es aber zwei wesentlich verschiedene Forderungen geben; entweder rechnet man nämlich auf eine dauernde Erhaltung der 16° im Zimmer, und legt keinen besondern Werth auf *die Zeit,* die *beim ersten Heitzen* bis zum Erlangen dieser Temperatur verfliesst, oder aber man fordert eine möglichst schnelle Erhebung der Temperatur des Zimmers auf 16° und verzichtet auf ein langes Erhalten derselben. Für jeden dieser beiden Fälle wird der Ofen, wenn er auch für die beiden ersten obengenannten Beziehungen dieselbe Construktion behalten muss, doch ein in Material und Dimension andrer werden müssen, und ein Verbinden beider Forderungen wäre zwar

möglich, aber immer nur mit Opferung der höchsten Vollkommenheit der Heitzung für jeden der einzelnen Fälle.

Betrachten wir nun nach dem Obengesagten die Bedingungen, welche die Ofenconstruktion zu erfüllen hat, so finden wir:

1) Der Ofen muss, um eine möglichst vortheilhafte Verbrennung des Brennmaterials zu geben, die Luft nicht zur Seite, sondern von unten und zwar in vielen kleineren über die ganze Bodenfläche, welche das Brennmaterial bedeckt, sich verbreitenden Strömungen zuführen, er muss die richtige Menge Luft, die zur Verbrennung gehört (siehe oben), ehe sie zum Brennmaterial gelangt, stark heitzen und sie mit einer gewissen Menge Wasserdampf versehen.

2) Damit der Ofen möglichst viel von der erzeugten Wärme aufnehme, muss er der entweichenden heissen Luft im Innern eine grosse *gut leitende* Fläche bieten, die heisse Luft muss dabei verdichtet werden, wodurch sie ihre Wärme leichter abgiebt, indem sich ihre Wärmekapazität verringert.

3) *Soll der Ofen dauernd heitzen* (ohne die Forderung des raschen Anheitzens), so müssen alle Fluktuationen der Temperatur, wodurch, wie wir oben zeigten, viele absolute Wärme durch zu schnelles Ausgleichen mit der äusseren Luft verloren geht, und die überdies der Gesundheit nachtheilig ist, vermieden werden. Der Ofen muss daher die empfangene Wärme langsam abgeben; dazu gehört ein schlechter Wärmeleiter oder eine schlecht ausstrahlende Oberfläche, oder eine grosse Ofenmasse oder endlich, was natürlich am vortheilhaftesten ist, alles dreies zugleich. Soll dagegen ein *schnelles Anheitzen* erreicht werden, so müssen gute Wärmeleiter, gut ausstrahlende Oberfläche und geringe Masse angewendet werden. Wollte man einen sehr dicken eisernen Ofen oder einen sehr dünnen thönernen, den ersten mit rauher den letzten mit glatter Fläche anwenden, so würde man eine mittelmässig schnelle Anheitzung, und eine mit zu grossen Fluktuationen fortschreitende dauernde Heitzung, also ein unvortheilhaftes Mittelding erhalten.

So lange im Ofen durch Verbrennen eine Temperatur erhalten wird, die höher ist als die des Ofens selbst, so wird dieser an seiner innern Fläche fortdauernd Wärme aufnehmen, und sie nach aussen senden; sobald aber die Luft im Ofen kälter wird als seine innere Wand, so wird diese an die Luft Wärme abgeben, die,

da die warme Luft vermöge des Eintretens kalter Luft von unten nach oben durch den Schornstein entweicht, für die Heitzung des Zimmers verloren geht. Je kälter die innere Luft wird, desto grösser wird der Theil der Ofenmasse, der seine Wärme *nach innen* abgiebt, und zuletzt wird die Masse des Ofens sich in 2 der innern und äussern Flächengrösse proportionale Theile theilen, wovon die eine nach aussen, die andere nach innen Wärme abgiebt, bis sie sich mit den beiden Luftmassen (im Zimmer und im Ofen) ins Gleichgewicht gesetzt haben. Die ganze dabei nach innen gegangene Wärme ist für den Zweck der Heitzung verloren. Dieser Verlust wird, wie leicht einzusehn, in dem Maasse grösser werden, als der Ofen mehr Masse hat, ein schlechterer Wärmeleiter ist, und die innere Fläche besser leitet und strahlt als die äussere. Es kann daher fast ohne Schaden übersehen werden bei denjenigen Oefen, die zur Schnellheitzung bestimmt sind, wird aber dagegen empfindlich werden bei den Oefen, die eine Dauerheitzung geben sollen. Man suchte diesem Verluste zu begegnen durch Verschluss der Schornsteinöffnung; diese durfte aber nicht früher eintreten, als bis alle Bildung von Kohlenoxydgas aufgehört hatte, weil, da die gesperrte heisse Luft eine grosse Elasticität im Verhältniss zu der des Zimmers hat, sie durch die Ritze des Ofens ins Zimmer gepresst wurde, und so das dem Athmen gefährliche Kohlenoxydgas theilweise in das Zimmer ausleerte. Es ging daher jedenfalls diejenige Wärmemenge verloren, die in der Zeit, welche von dem Augenblick, wo die Temperatur im Ofen nicht mehr stieg, bis zur Beendigung der Verbrennung des Restes des Kohlenskeletts verfloss, nach innen abgegeben wurde. Zu frühes Verschliessen brachte aber nur zu oft Asphyxien hervor. — Man hat in neuerer Zeit mit Recht vorgeschlagen, statt der Schornsteinöffnung (diejenige, wo die warme Luft entwich), die Heitzöffnung (wo die kalte Luft eintrat,) zu verschliessen, wodurch die fortdauernde Strömung durch den Ofen zu jeder beliebigen Zeit, also auch noch bei vollem Verbrennen abgeschnitten, und die warme Luft in dem Ofen gefesselt werden kann, ohne dass ihre Spannung wüchse, und sie sich durch die Ritze ins Zimmer Ausgänge zu schaffen suchte, indem nun eher die dichtere Zimmerluft nach innen dringen würde. Dazu gehört allerdings ein mehr

hermetischer Verschluss der Ofenthüren, der sich aber leicht auf die Weise erzeugen lässt, wie man ihn an den Cylindern, in denen die Kohle zur Pulverfabrikation gebrannt wird, erhält. Statt dessen kann man auch vielleicht schon dadurch das Durchströmen sehr vermindern, dass man statt kalter Luft nur heisse dem Brennraume zuführt.

Wir haben nun noch die Grösse des Brennraums näher zu ermitteln. Es ist nach allem Obengesagten wünschenswerth, den eigentlichen Brennraum möglichst klein zu machen. Seine Dimensionen würden durch die Quantität Brennmaterials, die für gegebene Zimmer und Oefen mit festgestellter Heitzungszahl in 24 Stunden zur Erhaltung der mittleren Temperatur nöthig ist, gegeben sein, wenn uns nicht die Wahl bliebe, entweder die ganze Menge Material auf Einmal, oder sie in einzelnen Portionen nach einander einzubringen. Jedenfalls geht, wie wir oben zeigten, immer ein gewisser Theil der erzeugten Wärme für die Heitzung verloren; es fragt sich nun, bei welcher der beiden obigen Prozeduren der Verlust kleiner wird. Eine lange Reihe sorgfältig beobachteter Versuche, eiserne Hüllen mit schiesspulverähnlichen Mischungen zu heitzen, gab in dieser Beziehung durchgehend folgendes Resultat: Wenn die Hülle dünn und gut leitend ist, so bringt eine rasch verbrennende, sehr hohe Wärmegrade erzeugende Satzmenge *Weissglühhitze* hervor, während eine langsam brennende, dabei weniger Wärme entwickelnde, an Gewicht aber gleiche Satzmenge, die Hülle kaum bis zu 120° R. bringt. Nimmt man dagegen eine dicke schlecht leitende Hülle, so stellt sich das Verhältniss umgekehrt, und der die höchste Temperatur erzeugende, sehr kurze Zeit brennende Satz erwärmt sie kaum, während ein sehr träger, bedeutend weniger Wärme entwickelnder, sie glühend macht.. — Aus diesen Erfahrungen scheint daher die Folgerung hervorzugehn, dass man bei dünnen gutleitenden Oefen die ganze Brennmaterialmenge auf Einmal, bei den schlechtleitenden dicken Oefen dagegen sie in kleinen Portionen verbrennen müsse, um dadurch die Dauer einer Heitzungsoperation möglichst zu verlängern.

Nach diesen einzelnen im Obigen enthaltenen Daten würde die Construktion des Ofens etwa folgende sein müssen.

1) *Der Ofen für dauernde Heitzung* (mit Einlegen des

Brennmaterials Einer Heitzung in mehreren Portionen). Der Ofen wird aus *glasirten* Thontafeln aufgeführt, man giebt ihm äusserlich so grosse, und dem Brennraum so kleine Dimensionen als möglich; die innere Fläche des Brennraums ist ganz mit Eisen bekleidet; der Brennraum mündet in eine gusseiserne Röhre, die mehreremale senkrecht auf- und niedergeht, ehe sie in den Schornstein führt, in den sie frei und ohne Klappe hineinreicht; sie hat im Innern von Fuss zu Fuss Verengungen, um sowohl dadurch, als durch den Druck, der sich durch das erzwungene Niedersinken der heissen Luft erzeugt, eine *Verdichtung* derselben und somit ein leichteres Abgeben der Wärme hervorzubringen. Alle Zwischenräume dieser Röhren sind mit Lehm gefüllt. Zum Einsetzen des Brennmaterials dient eine runde Thüre, diese Thüröffnung befindet sich in einer starken Eisen- oder Thonplatte, die in den Ofen eingesetzt ist. Den Deckel der Oeffnung bildet eine starke runde Eisenplatte. Sie hat einen um so grössern Durchmesser, als die Oeffnung, ihre Ränder sind gut geebnet, so dass sie dicht auf die Oeffnung schliessen, die Platte kann mittelst eines über die Oeffnung gehenden beweglichen und in Haken einzuhängenden Bügels, und einer in diesem in der Mitte seiner Länge befindlichen Pressionsschraube fest auf die, die Oeffnung enthaltende Platte aufgepresst werden. — Die Stelle für das Brennmaterial ist etwa 1 bis 1½ Fuss von dieser Thüre an der schmalen Wand des Ofens; an dieser Stelle ist der Boden des Ofens durchbrochen und die Oeffnung mit einer gekreuzten Rostplatte, die so gross ist, dass das ganze auf einmal einzubringende Brennmaterial darauf Platz hat, bedeckt. Unter diesem Rost mündet eine metallne Röhre, die an der Seite, wo das Feuer ist, am Ofen herauf und etwa 2 F. über dem Rost horizontal darüber weg zur entgegengesetzten Wand des Ofens herausgeleitet ist; diese Röhre, die von der Flamme geheitzt wird, führt die Luft aus dem Zimmer heiss unter den Rost; ein hineingeschobenes flaches Blechgefäss mit etwas Wasser mengt Wasserdampf in die zugeführte Luft; unter den Rost mündet zugleich eine zweite Röhre, die unten horizontal vom Rost aus dem Ofen führt, und so weit ist, dass die Asche unter dem Rost herausgeholt werden kann; sie ist, wie die Heitzungsthüre, luftdicht zu schliessen. — Es wird nun zuerst

das Brennmaterial durch die Heitzungsthüre eingebracht, angezündet und diese sogleich verschlossen; die Luft geht jetzt durch die untere horizontale noch offene Röhre unter den Rost; ist das Brennmaterial in Flammen, so verschliesst man auch diese luftdicht und die Luft kommt nun durch die heisse obere Röhre. Man kann dieser auch einen Ansatz geben, der anfangs senkrecht absteigt, um die kalte Luft von unten zu holen, und den man, wenn die Verbrennung dem Ende nahe ist, nach oben wendet, um das Durchströmen zu beenden. So wird ohne einen gefährlich werdenden Verschluss einer Klappe doch der möglichst geringe Verlust von Wärme erhalten werden.

2) Soll der Ofen ein schnell heitzender sein, so macht man ihn von Eisen, äusserlich rauh, dünn im Metall und möglichst wenig grösser als den Brennraum; er erhält äusserlich eine lange Ableitungsröhre ohne Klappe, in der durch Blecheinsätze Verengungen angebracht sind. Der Ofen erhält einen doppelten Boden mit Rost und eine Röhre, die erst von dem Rost bis über die Flamme senkrecht, dann horizontal über dieselbe weg zum Ofen hinausgeht. Sie führt die Luft zu, die beim Durchgehn geheitzt wird. Die Heitzthür ist auf eben genannte Weise luftdicht zu verschliessen. Man legt hier immer das Brennmaterial auf Einmal ein.

II.

Aufführung einer Eiskammer, zur Aufbewahrung des Eises für Conditoreien, Haushaltungen etc.

Von

F. E. v. Siemens,

Amtmann, Ritter des K. Schwedischen Wasa-Ordens.

Ehe ich zur Bezeichnung dieser Anlage schreite, erlaube ich mir hier zu bemerken, wie ich schon vor mehreren Jahren eine ausführliche Beschreibung meines vormals in Pyrmont errichteten grossen *Eisgebäudes* bekannt machte, wobei ich zugleich die Unzweckmässigkeit der Anlage der Eiskeller

oder Eisgruben in der Erde nachwies, hauptsächlich aus dem Grunde, da wir, als Grad der Temperatur, die unsere oberen Erdschichten im Durchschnitt haben, die mittlere Temperatur der sie umgebenden atmosphärischen Luft annehmen müssen. Diese Temperatur ist in unserm Clima 7 bis 8° R., unter wärmern Zonen dürfte solche aber wohl über 10 bis 15° R. betragen. Indem nun, diesem Umstande zufolge, in der Erde immer ein grosser Theil des Eises verloren gehen *muss*, so ist es also zweckmässiger, die Anlagen zur Aufbewahrung des Eises nicht *in* der Erde, sondern *über* der Erde zu bauen, wo wir die schlechten Wärmeleiter mit Sicherheit nicht allein verwahren, sondern auch dermassen häufen können, dass die Wärme wenig oder gar nicht durchdringen kann. Dahingegen in der Erde, selbst in den bessten Eiskellern, vermöge ihrer erhöheten Temperatur, immer der grösste Theil von dem hereingebrachten Eise schmelzen muss.

Auf obigen Hauptgrundsatz gestützt, legte ich in Pyrmont ein Eisgebäude, in ziemlicher Ausdehnung, an, zumal ich die Anlage vermöge meiner ziemlich grossen Brauerei, Brennerei, Melkerei, Metzgerei etc. auch vortheilhaft benutzen konnte. Wer über die Grundsätze der Aufführung, Anlage und Benutzung dieses Gebäudes etwas nachlesen will, den verweise ich auf die ökonomischen Neuigkeiten 1829 Nr. 61. in der Calveschen Buchhandlung zu Prag und auf die Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen, Berlin Jahrgang 1831.

Leider stürzte dieses Gebäude nach 3 Jahren im Winter während des Thauwetters ein, und zwar in Folge eines Baufehlers, den sich der Zimmermeister hatte zu Schulden kommen lassen. Es waren nämlich die Sparren des Daches in einen zu flachen Winkel gestellt, und als daher, während einer beträchtlichen Schneelage auf dem Strohdache, Thauwetter eintrat, zerbrachen die ohnehin schon sehr belasteten Sparren, und das Gebäude senkte sich mit seiner Last auf das innere Magazin. Hierdurch entstanden mächtige Brüche in der Strohdecke, die während eines fortdauernden Regens alles Wasser in den innern Strohraum leiteten, wodurch eine Gährung und Hitze entstand, dass ich genöthigt war, um nicht in ein Polizeivergehen zu fallen, die ganze Umhüllung des Eisgebäudes

auf - und umzureissen. Nachdem nun alles Eis bald geschmolzen war, musste ich mich mit den vorräthigen Lagerbieren etc. in die Keller zurückziehen. Dieser unglückliche Zufall sowohl, als auch die Ursachen, warum die Anlage in den folgenden Jahren nicht wieder erneuert wurde, haben mit der Hauptsache selbst nichts zu thun. Genug, mehr als 1000 Menschen haben sich von ihrer Nützlichkeit überzeugt, woraus, der Erfahrung nach, hervorgeht: dass es jedenfalls angemessener ist, das Eis statt *in* der Erde, *über* der Erde zu conserviren.

Zur Aufführung einer Vorrichtung zum Conserviren des Eises im vorliegenden Zwecke, als für Conditoreien oder blos für den Verbrauch eines Haushalts incl. Melkerei, bedarf es keiner Aufbauung eines besondern Eisgebäudes, sondern man benutzte dazu lieber jedes andere geräumige Lokal eines gewöhnlichen Gebäudes oder nur einer Remise. In diesem Raume werden die erforderlichen schlechten Wärmeleiter (d. h. solche Materialien, die die Wärme nicht leicht durchlassen,) aufgeschichtet und in ihrer Mitte das Eis aufbewahrt.

In Hinsicht der Wahl dieser schlechten Wärmeleiter ist das gewöhnlichste und billigste, das Stroh, zu wählen. Je kürzer das Stroh, desto besser; am rathsamsten, wenn Gerstkaf oder Spreu, Rübsaamen-Schoten, Laub etc. dazwischen gestreuet wird; da diese sich eignen, kleine Luftpartikelchen in sich zu verschliessen, und Luft in ihrem ruhigen Stande einen sehr schlechten Wärmeleiter abgiebt. Die Wärmeableitung durch blosses Stroh erfordert indessen eine ziemliche Ausdehnung der Umgebung, da solche doch wenigstens 12 bis 15 Fuss stark sein muss.

In beschränkten Räumen müssen also noch schlechtere Wärmeleiter, als z. B. trockene humusreiche Erde, Torf, Plaggen, Heu, Laub, Wolle etc. gewählt werden.

Vorzüglich und billig eignen sich hierzu der Torf und die moosigen Plaggen, die mit Moorerde und Steinkohlen-Asche gleichsam vermauert werden müssen. Die völlige Trockniss der zu verwendenden Materialien ist ein *Haupterforderniss.* Torf und Plaggen verdienen in beschränkten Räumen noch deswegen den Vorzug, da solche, gleich dem Strohe, keine besondere Verschalung zu ihrer regulären Anhäufung

bedürfen, sondern nur regelmässig über einander geschichtet zu werden brauchen, um eine reguläre Wand zu bilden. Dahingegen alle kurze Materialien, für sich allein angewendet, eine doppelte Beschalung erfordern, um ihre Anhäufung gehörig ordnen zu können.

Nach meinem Ermessen dürfte folgende Wandstärke der Materialien wohl genügen:

1) Langes Stroh 15 Fuss, kurzes 12 Fuss;

2) Heu, Tang oder Seegras, humusreiche Erde, Torf etc. 8 Fuss,

3) Moosige Plaggen, Laub, Spreu oder Fruchtkaf, auch Rüb - oder Rapssaamen - Schoten, feingeschnittenes Hechsel, Asche etc. 6 Fuss,

4) Moose, Federn 5 bis 4 Fuss,

5) Wolle, Daunen 4 bis 3 Fuss.

Jeder wird hiernach, seinem Verhältnisse und Lokale gemäss, zu wählen haben.

Ich bin gegenwärtig im Begriffe, in dem Fachwerke einer Scheuer eine Eiskammer zur Aufbewahrung von circa 1400 Cub. Fuss Eis aufzuführen, was für jetzigen Haushalt mit Melkerei hinreicht. Und wenn ich das Beispiel hier umständlich beschreibe und mittelst einer kleinen Handzeichnung begleite, so kann dies für alle übrige Verhältnisse genügen.

Da das Eis 10 Fuss Höhe bis unter die Balken im Fache hier erhalten kann, so wäre zu dem Raume von 1400 Cub. Fuss eine Quadratfläche im Grunde von 140 Fuss erforderlich, nämlich 10 Fuss Breite, 14 Fuss Länge, hier im Lokale am angemessensten. Zu den Schutzwänden gegen die Wärme sollen moosige Plaggen und trockene Steinkohlenasche verwandt werden, indem wir diese, unsern Verhältnissen nach, sehr billig und in beträchtlichen Quantitäten erhalten können. NB. Da man sich vor Sand hüten muss, so sind die gewöhnlichen sandigen Plaggen hier nicht anwendbar, sondern nur dergleichen Plaggen können zu unserm Zwecke verwandt werden, die aus moosigen torfigen Anhöhen, oder noch besser, wie hier, aus einer Waldfläche gehauen sind, die eine Lage von verfaultem Laube und Kräutern enthält.

In Beziehung auf folgende Zeichnung:

Fig. I.

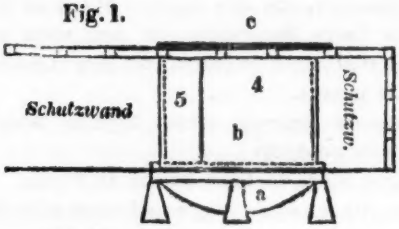
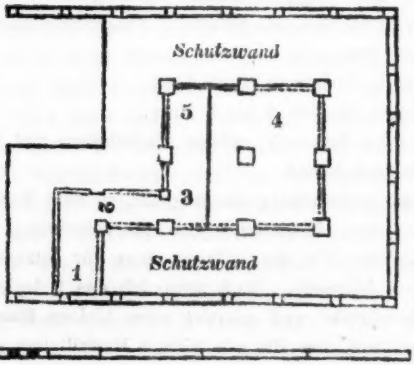


Fig. II.



ist zu bemerken: No. 1. der Grundriss, No. II. der Auf- und Durchschnitts-Riss der Eiskammer.

Die Grundzeichnung ergiebt, dass die Eiskammer in dem Eckfache einer Scheuer angelegt ist, deren beide Eilwände man bemerken wird. Die Schutzwände gegen den Eindrang der Wärme sind bezeichnet. Von der Tenne oder Scheuerdiele geht man durch die 3 Thüren: 1. 2. 3. in die Eiskammer 4. Das Eis liegt hier in einem hölzernen Verschlage, bis unter die Balkendecke. Dieser Verschlag muss wenigstens ½ Fuss von den Schutzwänden entfernt bleiben, damit die Trockniss derselben möglichst unterhalten bleibt. Von diesem Verschlage her befindet sich ein enger Gang 5, wodurch an das Eis in dem Verschlage zu kommen, der oben und unten mit zwei länglichen Klappen versehen ist. Der Gang 5 kann auch zur Aufbewahrung aller möglichen Viktualien benutzt werden.

Der Aufriss II. bezeichnet den Durchschnitt nach der Mitte der Eiskammer. Ausser dem Vorherigen ist hier besonders der leere Raum *a* unter dem Eisboden *b* zu betrachten, desgleichen der obere Boden *c* über dem Eise.

Dies wären die Vorrichtungen, so weit solche im Sommer vorher bei trockener Witterung vorgearbeitet sein müssen, und ich gehe jetzt zur speciellen Beschreibung dieser Arbeiten.

Zu Anfang ist eine Erhöhung von etwa 2 bis 3 Fuss zu machen, worauf die Schutzwände von schlechten Wärmeleitern zu errichten, um solche möglichst gegen Feuchtigkeit zu verwahren. Diese Erhöhung kann entweder von Lehm, Bauschutt, Moorerde oder Steinkohlenasche gemacht sein, was jedoch alles festzustampfen ist. Hierauf geht man an die Unterlage oder den Boden, worauf das Eis ruhen soll. Der Raum unter diesem Boden muss in der Mitte bis an 3 Fuss leer oder hohl bleiben, damit die Feuchtigkeit des Eises sich senken und in dem tiefsten Punkte des Raums sich sammeln kann, von wo es mittelst einer Röhre unter der Erde ausser dem Gebäude wegzuführen. Am Ende dieser Röhre ist sie mit einem Krahn versehen, den man im Laufe des Sommers wöchentlich ein oder mehrere Male zu öffnen hat, um die Nässe, wenn sich etwa in der Röhre welche gehäuft haben sollte, abzuführen. Dieser Krahn muss möglichst im Verschluss gehalten werden, damit kein Luftzug Statt finden kann. Man wähle zur Anlage dieser Röhre, in der Mitte unter dem Eisboden den tiefsten Punkt, um die Feuchtigkeit durch die Röhre, so schnell als möglich, aus dem untern Raume zu entfernen, damit solcher möglichst trocken unterhalten wird. Nachdem nun dieser untere Raum mit 9 Unterlagen oder Trägern versehen worden, wird derselbe in bezeichneter Form, mit schlechten Wärmeleitern, nämlich Bauschutt, Moorerde und Asche festgestampft und der Boden mit einem wasserfesten Kitte überzogen, wodurch der Andrang der Feuchtigkeit von unterwärts verwehrt, die Nässe von oberwärts aber so schnell als möglich in die Röhre geführt wird. Die Träger werden mit Balken überlegt und diese mit 1½ bis 2 Zoll starken Bohlen bedeckt, worauf das Eis zu liegen kommt. Die Bohlen sind nicht zusammen zu fügen, sondern man lege sie ganz rauh neben einander, wie solche geschnitten sind, damit hinlängliche Oeffnungen bleiben, die Nässe vom Eise, gleich

nach dem untern Raum zu führen. Besser wäre es freilich, wenn dieser Boden abhängig, dicht gemacht und calfatert würde, wobei die Nässe mittelst kleiner ins Holz gehauener Rinnen, in eine besondere Röhre geführt und auf diese Weise schon obenwärts abgeleitet werden könnte. Hier gewönne man denn auch den Vortheil, dass die Luft unterm Eisboden immer trocken bliebe, so wie es denn überhaupt der Zweck ist, die Umgebung des Eises mit ruhender Luft stets trocken zu unterhalten. Diese Einrichtung hatte ich ehemals in Pyrmont im dortigen grossen Eisgebäude.

Wenn diese Arbeit vollendet ist, so gehen wir an die Umgebung der Eiskammer oder an die Schutzwände.

Da, wie schon gesagt, hierzu Plaggen, die mit Steinkohlenasche und Lauberde zu vermauern, genommen werden sollen, so ist eine Stärke der Wand von 6 Fuss hinlänglich.

Man fange also mit der ersten Lage von Plaggen an, solche neben und theils über einander zu legen, so wie sie die Form gehauen hat. Diese Lage Plaggen wird dann mit etwa 1 bis 2 Zoll Moor – oder Laub-Erde, auch Steinkohlenasche bedeckt und festgestampfet. Dann fahre man mit dem Legen und Feststampfen bis zur gegebenen Höhe fort. Natürlich wird man die Eingangslinie 1. 2. 3. offen lassen müssen, die später mit den erforderlichen Thürpfosten zu versehen.

Was nun den ersten Eingang von der Tenne ab betrifft, so ist es nöthig, damit hier auszureichen. Doch ist dabei eine Schutzwand von 4 Fuss Stärke hinlänglich. In Pyrmont waren von aussen ab 3 Abtheilungen mit 4 Thüren, ehe man in den eigentlichen Eisraum trat. Hier, wo man von der Tenne ab eingeht, werden 2 Abtheilungen mit 3 Thüren wohl genügen.

Die innere Thür No. 3. ist mit Matten, ohngefähr 1 Fuss dick, die mit ausgewählten Wärmeleitern ausgestopft sein müssen, zu besetzen und zu dichten. Die Matte kann zum B. aus einer untern und obern Abtheilung bestehen, die gehörig mit Leinen benähet ist, und die dann beim Eingehen leicht wegzunehmen und zur Seite zu setzen. Die Thür No. 2. ist von aussen ebenfalls mit solchen Matten zu dichten. Der Raum von No. 2. bis 1. ist entweder kurz nach dem Eingange 1. mit solcher Matte zu versehen, oder man kann auch die Thür von

auswärts mit Matten verdichten. NB. Der Eingang enthält nur die Höhe der Thür.

Wir kommen nun zum obern Boden *c.* der Eiskammer. Die Balkenlage der Scheuern oder des Gebäudes, so weit solche die Eiskammer umschliesst, ist hier regelmässig zu bedielen und möglichst dicht zu machen, damit die Feuchtigkeit der Eiskammer nicht in die schlechten Wärmeleiter steigen kann, womit der obere Boden noch bedeckt werden muss. Oben in der Decke der Eiskammer bleibt, nach der Seite der Tenne hin, eine Oeffnung von circa 4 Fuss □, die mit einer wohlschliessenden Klappe versehen wird. Diese Oeffnung dient zur Eisfüllung.

Wenn obige Arbeiten in gehöriger Art vollbracht sind, so lässt man die Anlage bis zum Winter ruhen, wo dann bei strenger Kälte das Eis auf die Tenne gefahren und vom Wagen mittelst einer Rolle oder sonstigem Flaschenzuge in Körben hinauf gewunden und in die Oeffnung jenes Bodens gestürzt wird.

Ist die Eiskammer endlich mit Eis gehörig gefüllt und die Oeffnung mit ihrer Klappe verschlossen, so wird dann der sämmtliche Raum der Balkenlage, soweit auch die Schutzwände reichen, mit schlechten Wärmeleitern in der gehörigen Höhe bebanset, womit dann das ganze Geschäft beendigt ist.

Nur ist bei der Anlage dieser Banse zu beobachten, dass sie dermassen angelegt wird, als wenn ein Gang nach der Oeffnung offen bleiben müsse. Die später hier eingelegten schlechten Wärmeleiter sind dann in *dem* Jahre leicht wegzumachen, wenn die Kammer mit Eis nachgefüllt werden soll.

Wenn übrigens die Anlage richtig gemacht ist, und während den Sommerarbeiten darin nichts vernachlässigt wird, so muss der Abgang vom Eise durchs Schmelzen in der Eiskammer selbst, ganz unbedeutend sein, statt in den gewöhnlichen Eiskellern mehr als die Hälfte verschwindet. Zum Schluss dieser Beschreibung muss ich noch hinzufügen, dass bei allen Anlagen, deren Schutzwände mittelst Feuer fangender Materialien aufgeführt sind, wie z. B. im obigen Falle, die Wände des Eingangs sowohl, als auch des Vorganges in der Eiskammer gut verschalt werden müssen, um mit dem Lichte, was im Innern zum Anzünden bereit steht, frei gehen und arbeiten zu können. Endlich, was die Kosten jener Anlage betrifft, so wer-

den solche nicht viel über 100 Thlr. betragen können, dahingegen die meines grossen Eisgebäudes in Pyrmont sich über 1200 Thlr. beliefen.

Jeder Haushälter, Conditor, Branntweinbrenner, Bierbrauer, Metzger etc. wird also hiernach die Ausdehnung seiner Anlage leicht ermässigen können.

Möchten doch dergleichen Vorrichtungen bald allgemeiner werden, zumal deren Anwendung in der Hauswirthschaft, auf die Erhaltung der Gesundheit und Vermehrung des Lebensgenusses den wohlthätigsten Einfluss hat!

Sehr zu wünschen wäre es, wenn z. B. in grossen Städten, die Knochenhauer sich vereinigten, eine solche Eis-Vorrathskammer, nebst Vorrichtungen ihrer Niederlagen, auf gemeinschaftliche Kosten anzulegen. Der Knochenhauer kennt, während heisser Sommertage, das Lästige seines Amts, wohingegen, *bei solcher Vorrichtung*, den Consumenten es angenehm sein muss, zur Zeit doch stets mit appetitlichem Fleische versehen zu werden.

Sollten dann die Knochenhauer eine Eis-Vorrathskammer mit ihren Vorrichtungen, nicht eben so gemeinschaftlich nützen können, als ihren Fleischscharren? Mit 50 bis 60 Fuder Torf und 20 bis 30 Fuder Moorerde und Steinkohlenasche würde wohl für ein paar Dutzend Knochenhauer eine hinreichende Vorrichtung aufzuführen sein. Wenn die Anlage auch selbst auf 4 bis 500 Thlr. zu stehen käme, so behalten die verwandten Materialien doch immer ihren vollen Werth. Noch billiger für das Allgemeine würde die Anlage kommen, wenn die Conditoren der Stadt sich zugleich mit vereinigten, indem diese blos vom Eise selbst Gebrauch machen, jene aber nur die kalte Temperatur der Eiskammer benutzen. In solchen Fällen könnten auch die Eingänge an verschiedenen Seiten, sowohl zum blossen Eise, als zur Vorrathskammer, Statt haben.

Am vortheilhaftesten eignete sich aber eine solche Anlage für einen Unternehmer in einer Stadt, der sowohl die Benutzung des Raums für das Fleisch und andere Consumtibilien, oder auch Medicamente, sich bezahlen liesse, als auch das Eis selbst verkaufte. So bezahlten mir z. B. die Metzger in Pyrmont freudig für jedes Pfd. Fleisch, was ins Eishaus gebracht wurde,

täglich 1 Pf., und für jeden Eimer Eis, à ½ Cub. Fuss, bekam ich 4 Ggr.

In jeder Stadt mag sich irgend ein altes Magazingebäude oder ein sonst angemessenes Lokal dazu finden, und so würde damit allen Bedürfnissen, in Hinsicht der Kälteerzeugung während heisser Sommertage abgeholfen sein.

Als Beweis der Richtigkeit meiner Sache kann ich hier schliesslich noch das Beispiel beim Ober-Amtmann Siemens zu Letter am B/b. im Braunschweig'schen, anführen, der, dem Beispiele meiner Anlage nach, behufs seiner Brennerei und seines grossen Haushalts incl. Melkerei, sich ein Eisbehältniss baucte, dessen Schutzumgebung blos in einer doppelten Verschalung von 5 Fuss Durchmesser besteht, die mit Gerstkaf und Spreu gefüllt und ausgestampft ist. Hier hat er noch fortdauernd Massen Eis aufzuzeigen, die sich 6 Jahre hindurch gehalten haben. Mögen diesem Beispiele bald mehrere folgen.

List vor Hannover, im Monat August 1834.

III.

Fortgesetzte Mittheilung der Erfahrungen den Stärkzucker und dessen Gährungsprodukte betreffend.

Vom

B. C. R. Prof. W. A. Lampadius.

I. Erfahrungen über die Zubereitung des Stärkzuckersyrups durch Malzzucker (Diastase).

Es wurden 4 Pfd. Kartoffelstärke mit 24 Pfd. Wasser auf die bekannte Art in der Siedehitze in Kleister umgeändert.*) Diese Masse wurde in einen kupfernen inwendig verzinnten Cylinder, welcher in einem ebenfalls cylindrischen hölzernen Fasse durch eingeleitete Wasserdämpfe konnte erwärmt werden, eingefüllt. Von einem kleinen Dampfkessel aus wurden nur so viel Wasserdämpfe in den Raum zwischen der äussern Wand

*) S. Lüdersdorf in Erdmanns Journ. für technische und ökonomische Chemie. Bd. 17. S. 406.

des Kupfercylinders und der innern des Fasses eingelassen, um den Apparat in einer Temperatur von 42—47° R. zu erhalten. Es wurde nun ½ Pfd., durch eine grobe Kaffeemühle zerschrotenes Gerstenmalz allmählig in den Kleister eingerührt. Obgleich aber die Temperatur der Kleistermasse 10 Stunden lang, wie eben angegeben, erhalten wurde, so blieb die Consistenz des Kleisters doch fast dieselbe. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, und zwar wurde nun anstatt des Schrotes Malzmehl genommen; allein der Erfolg blieb derselbe. Bei weiterer Untersuchung des Misslingens der beabsichtigten Zuckerbildung ergab es sich, dass das von einem Brauer erhaltene Luftmalz (Malz zu Weissbier) bereits 5 Wochen alt war. Es wurden daher beide Versuche mit sorgfältig bereitetem ganz frischem Luftmalze unternommen, und sogleich ein ganz anderes Verhalten wahrgenommen. Die Kleistermasse wurde nämlich schon nach dem Einrühren des Malzes in 10 Minuten *völlig dünnflüssig*, wonach jedoch die Flüssigkeit noch nicht merklich süss schmeckte. Bei der fortdauernden Unterhaltung der Temperatur von durchschnittlich 45° R. hingegen wurde der Geschmack der Flüssigkeit allmählig süsser und nach 8stündiger Erwärmung schien die Süssigkeit nicht mehr zuzunehmen.

Die Flüssigkeit wurde durch Jod in Auflösung weder im Anfange noch bei fortgesetzter Erwärmung geblauet, woraus sich ergiebt, dass, wie bei der Zubereitung des Stärkzuckers durch Schwefelsäure, sich zuerst Gummi und sodann später Krümelzucker bildet.

Die durch Malzschrot bereitete Zuckerflüssigkeit liess sich leicht zur gehörigen Kläre sedimentiren; weniger gut ging dieses mit der durch Malzmehl bereiteten Flüssigkeit von Statten. Die geklärte Flüssigkeit wurde nebst dem durch Abseihen erhaltenen Rest derselben anfänglich gelinde eingesotten und geschäumt, sodann durch Abdampfung mittelst der Wasserdämpfe zur Syrupconsistenz gebracht. Ich erhielt auf diese Weise 4 Pfd. 13 Loth eines völlig durchsichtigen bräunlichgelben Syrups von 1,280 spec. Gewicht. Der Geschmack desselben schien mir etwas weniger süss als der, des durch Schwefelsäure bereiteten Stärkzuckersyrups, und ein wenig malzartig, jedoch keinesweges unangenehm. Um zu erfahren, ob dieser dem Sy-

rup völlig zu entziehen sei, löste ich ihn in 12 Pfd. siedendem Wasser auf, rührte ¼ Pfd. gehörig durch Salzsäure präparirte thierische Kohle ein, und filtrirte des andern Tages die Lösung ab. Sie gab, eingedampft, einen nur wenig lichtern Syrup von noch ziemlich demselben Geschmack.

Wer nun die Zubereitung dieses Syrups — man kann ihn, zum Unterschiede des durch Schwefelsäure bereiteten, Malzstärkzucker nennen — im Grossen unternehmen will, bedarf dazu eines grossen flachen kupfernen Kessels, oder einer kleinen Braupfanne. Ist nun ein solches Gefäss mit Kleister in der Siedehitze gefüllt, so wird das *Malzschrot,* versteht sich *frisch bereitetes,* nach der Abkühlung bis auf 45° eingerührt, und ein Thermometer eingehängt. Man hat nun das Gefäss etwa mit Torf oder Kohlenklein so zu heitzen, dass die Wärme nicht unter 40° und nicht über 50° kommt, und nach etwa 8, höchstens 10 Stunden ist die Zuckerbildung vollendet. Man lasse nun die Flüssigkeit auf einem hohen Fasse sedimentiren, ziehe sie gehörig geklärt ab und übergebe sie demselben Kessel oder der Pfanne zum Eindampfen. Während der Zeit wird der Rest aus dem Fasse durch einen Spitzbeutel gegossen, und bei dem Eindampfen nachgefüllt. Welche Eindampfungsart man nun auch wähle, so trage man Sorge, jedes Anbrennen des Syrups zu verhüten.

Von mehreren Sorten Stärkzuckersyrup, welche jetzt in Menge in dem Handel vorkommen, muss ich — wie ihr Geschmack es verräth — annehmen, dass sie Malzstärkzuckersyrupe sind, die man mehr oder weniger sorgfältig bereitete, und die zum Theil noch etwas Gummi enthalten. Einige mir zu Gesicht gekommene Sorten waren durchsichtig, sehr dick und lichtbraun; andere waren viel dunkler, weniger süss und von stärkerem Nebengeschmack.

Um mich noch zu überzeugen, ob die erste Art der Umänderung der Stärke Gummibildung sei, dampfte ich bei einem Versuche den nach 10 Minuten flüssig gewordenen Kleister ein, und erhielt eine wenig süss schmeckende, zähe, gummiartige Masse, welche, völlig im Sandbade eingetrocknet, bräunlich durchsichtig und glasglänzend erschien, und sich demnach wie zuckerarmes Gummi verhielt.

II. Fernere Erfahrungen über Weinbereitung aus Stärkzucker.

In dem für die Zubereitung der Stärkzuckerweine so äusserst günstigen Sommer dieses Jahres sind, während der Monate Juli und August, von mehreren Personen in Freiberg Weinbereitungen nach der von mir in den *Mittheilungen des Industriervereins für das Königreich Sachsen* 1833, vierte Lieferung, gegebenen Vorschrift, mit *dem besten Erfolge* ausgeführt worden. Ich nenne hier die Herren: Oberhüttenverwalter B. v. Manteuffel, Oberhüttenamtsassessor Kersten, Kaufmann Leonhardi und den Bergmann Lindner. Mit Ausnahme des Hrn. Leonhardi wendete man Stärkzucker, durch Schwefelsäure bereitet, an. Herr Leonhardi bediente sich eines von Magdeburg bezogenen Stärkzuckersyrups, von welchem noch weiter unten die Rede sein wird. Alle Weine fielen gut*), und schon jetzt (den 18. August) trinkbar aus. Sie werden durch Nachgährung auf dem Lager noch einen höhern Grad der Feinheit erhalten, und den höchst geringen Rest von Süssigkeit verlieren. Ihre Gährung war in Räumen, in welchen die Temperatur oft 27 — 28° R. erlangte, in 4 bis 5 Wochen vollendet. Bei der Zubereitung eines Eimers Stärkzukkerweins für meinen Hausgebrauch nahm ich die kleine Abänderung vor, dass ich ausser 5 Pfund entstielter Johannisbeeren, eben so viel süsser Kirschen und dergleichen Heidelbeeren noch ¼ Pfund *Himbeeren* zusetzte. Durch diesen geringen Zusatz gelang es mir, dem Weine ein Bouquet zu geben, welches, ohne geradezu den Himbeergeschmack zu verrathen, sehr angenehm gefunden wird. Ich setzte meine Weine schon den 28. Juni auf dem Boden an, und liess sie den 4. August ab. Dem Fasse, welches die eben genannte Mischung hatte, entnahm ich am 19. Juli, ehe die Gährung ganz vollendet war, 6 Flaschen, welche ich nach Champagner Art verschloss, und liess sie auf dem Boden in der Wärme stehen. Ich wollte diese Flaschen bis Januar 1835 aufbewah-

*) Bei Hrn. Leonhardi traf ich am 14. August die Fässer noch in schwacher Gährung, und es kann der Ausfall in Hinsicht auf die Feinheit des Geschmacks erst später mitgetheilt werden. Dem Anscheine nach aber wird auch dieser Wein gut ausfallen.

ren; allein bei der Eröffnung einer der Flaschen am 8. August fand man den Wein so stark moussirend und so wohlschmekkend, dass einige Flaschen in Gesellschaft geleert, und die übrigen an gute Freunde verschenkt wurden. Noch bemerke ich, dass ¼ Eimer zur Probe aus 18 Pfund Stärkzukkersyrup mit 4 Pfund ziemlich reifen weissen und grünen Stachelbeeren verschiedener Sorten und dem nöthigen Wasser angesetzt, einen rheinweinartigen Wein gaben.

Und so hoffe ich, werde ich hierdurch meine Mittheilungen über Stärkzuckerweinbereitung schliessen, und dem Erfolge der weitern Verbreitung dieses Geschäftes im Norden von Europa entgegen sehen können.

III. Erfahrung über Rumbereitung aus Stärkzucker.

Im 4ten Hefte der *Mittheilungen des Industrievereins für Sachsen* theilte ich die Beobachtung mit, dass der eigenthümliche Riechstoff der schwarzen Johannisbeeren (Ribes nigrum L.) durch die Weingährung verloren gehe, und glaubte daher, diese Beeren als Gährungsmittel bei der Bereitung der Stärkzuckerweine mit vorschlagen zu können. In der Hoffnung, einen guten Wein zu erhalten, brachte ich am 14. Juli d. J. 14 Dresdn. Kannen = 36 Pfund Stärkzuckersyrup, durch Schwefelsäure bereitet, mit 8 Pfund schwarzen Johannisbeeren und 22 Kannen Wasser zum Ansatz, und liess das Gemenge bis zum 15. August bei der bekannten hohen Temperatur dieser Zeit, welche auf dem Boden, wo die Gährung vor sich ging, nur Nachts unter 20° R. fiel, oft aber bis 27 — 28° stieg, vor sich gehen. Als ich den Wein am 16. August abliess, bemerkte ich sogleich, dass derselbe einen *bitterlichen* Nachgeschmack hatte, welches auch von andern Personen bestätigt wurde.

Es musste mir daher — da die Entstehung dieses bitterlichen Geschmacks in keiner andern zufälligen Einwirkung eines fremdartigen Stoffes zu finden war — die Wahrnehmung desselben bei dem frühern Versuche entgangen sein.

Uebrigens hatte sich die frühere Beobachtung des Verschwindens des eigenthümlichen Riechstoffes völlig bestätigt, auch war der bitterliche Geschmack nicht sehr auffallend.

Da ich indessen bei meinen Kunstweinen sehr auf völlige Reinheit des Geschmacks halte, so nahm ich die 37 Kannen erhaltenen Wein auf die Destillirblase und zog einen wässrigen Alkohol in der Quantität von 16 Kannen ab. Diese wurden von Neuem einem kleinen Destillationsapparate übergeben, und sehr gelinde, so lange das Destillat noch alkoholhaltig war, abdestillirt. Ich erhielt dabei 9,36 Dresdn. Kannen eines ganz rumartigen Spiritus von 51° nach Stoppani's Alkoholometer. Um diesem noch die höchste Feine nach meiner Methode mit Torfkohle*) zu geben, liess ich denselben, mit 8 Loth derselben gröblich zerstossen, 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und filtrirte ihn durch Druckpapier, wobei mir 0,14 Kanne verloren ging. Das Filtrat wurde mit etwas gebranntem Zucker gebräunt, und so erhielt ich 9,22 Kannen eines sehr wohlschmeckenden Rums.

Kostenberechnung.

36 Pfund Stärkzuckersyrup	2 Rthlr.	18 gr.
8 Pfund schwarze Johannisbeeren	—	4
Destillations- und Reinigungskosten	—	12
	3 Rthlr.	10 gr.

Es kam mithin die Dresdn. Kanne dieses Rums auf 9 gr. zu stehen, und es ist der, diesem Rum ähnliche Jamaica-Rum, die Flasche zu 16 gr., im Handel zu haben.

IV. Erfahrungen über die Bierbereitung aus Stärkzuckersyrup.

Dass der Stärkzucker, wenn derselbe in seiner Auflösung mit Hopfeninfusum versetzt und durch Hefen zur Gährung gebracht wird, eine gute Art von Zuckerbier liefern würde, liess sich vermuthen; auch habe ich in Erdmanns o. a. Journ. B. 16. S. 374 ganz kurz die Zuckerbereitung eines solchen Bieres aus gewöhnlichem Stärkzuckersyrup angegeben. Da aber der nun neuerlich in den Handel gebrachte Malzstärkzuckersyrup, dessen schon weiter oben Erwähnung gethan wurde, wegen seines Gummigehaltes ein nicht allein geistiges, sondern auch nahrhaftes Bier wahrscheinlich zu geben ver-

*) s. Erdmanns J. f. t. und ökon. Chemie. B. 2. S. 11.

sprach, so unterzog ich mich mehreren Versuchen über die Darstellung und Untersuchung solcher Biere.

Ich wählte zu den verschiedenen Versuchen, durch welche ich stärkere und schwächere, mehr oder weniger bittere Biere darstellte, einen Stärkzuckersyrup, welchen ich durch den Handel von Magdeburg bezog, und welchen ich hier an Ort und Stelle, zu 4½ Thlr. den Centner, erhielt.

Er war von einer lichtbraunen Farbe, sehr dickflüssig, fast zähe und von 1,350 spec. Gewicht, also schwerer als gemeiner Stärkzuckersyrup. Er zeigte sich völlig durchsichtig und schmeckte ziemlich süss, doch daneben ein wenig nach Malz. Eingedampft hinterliess derselbe von 100 Th. 61, 6 trockne Masse. Aus seiner Auflösung in gleichen Theilen Wasser fällte absoluter Alkohol eine gummiartige Substanz. Eben dieselbe blieb zurück, wenn ich den Syrup mehrere Male hinter einander mit heissem Alkohol behandelte. Liess ich ihn mit Hefen vergähren, so gab die vergohrene Flüssigkeit durch die Abdampfung ebenfalls ein schwach bräunliches Gummi. Vermöge mehrerer Versuche gaben mir 100 Gewichtstheile des entwässerten Syrups 20 Gewichtstheile Gummi oder Pflanzenschleim. Aus diesem Verhalten schloss ich, dass dieser Syrup mittelst Malz bereitet sein müsse, und dass er von dem Gummi, welches entweder durch längere Digestion oder durch mehr zugesetztes Malz noch in Stärkzucker umzuändern gewesen wäre, einen Antheil enthalte. Da man nun in einem guten Bier einen Gehalt an nahrhaftem Gummi verlangt, so hielt ich einen solchen Syrup zur Bierbereitung am geeignetsten und fand mich in meiner Erwartung nicht getäuscht. Andere Sorten von dergleichen in dem Handel vorkommender Stärkzuckersyrupe zeigten sich weit dunkler von Farbe und weniger angenehm von Geschmack; mochten dieselben nun durch braunes Darrmalz bereitet, oder bei ihrer Eindampfung angebrannt sein.

Von den mehrfachen Versuchen, aus dem, im vorhergehenden bezeichneten Magdeburger Syrup Bier zu bereiten, will ich nur einen der letztern, durch welchen es mir gelang, ein sehr kräftiges, den stärkern baierischen Bieren ähnliches, darzustellen, im Folgenden beschreiben, und es kann sodann jeder,

wer ein Stärkzuckerbier brauen will, nach Belieben die Quantitäten des Ansatzes abändern.

Ich liess 30 Pfund des genannten Stärkzuckersyrups in einem oben offen stehenden Gährungsfasse mit 48 Dresdn. Mess-Kannen kalten Wassers durch fleissiges Umrühren auflösen. Während der Zeit wurden ¾ Pfund des besten Hopfens mit 24 Kannen siedenden Wassers übergossen, und 2 Stunden lang, bis nahe zum Sieden erhitzt, digerirt. Das Hopfeninfusum wurde mit Auspressen des Hopfenrückstandes durch ein Haarsieb gegossen und der Syruplösung in dem Fasse zugegeben. Die Flüssigkeit (Würze) wurde so lange gerührt, bis sie auf die Temperatur von 35° R.*) gefallen war. Es wurden ihr nun 1½ Kanne guter Bierhefe, in welcher das Eiweis von 2 Eiern eingerührt war, als Gährungszusatz gegeben. Die Temperatur des Zimmers, in welchem die bald beginnende Gährung vor sich ging, wechselte zwischen 16 und 18° R. Das Gährungsfass wurde mit einem Deckel leicht verschlossen. Um 9 Uhr Morgens war die Würze mit Hefen gestellt und schon nach einigen Stunden hob sich der gährende Schaum, erreichte gegen Abend die grösste Höhe und senkte sich dann wieder allmählig. Am Abend des folgenden Tages stand die Oberhefe ruhig im geronnenen Zustande über dem Jungbier, und wurde mit einer Schaumkelle rein abgeschöpft. Am dritten Tage um 9 Uhr, also 48 Stunden nach dem Stellen, wurde das Bier auf Flaschen abgezogen. Ein geringer Antheil von Unterhefen hatte sich in dem Fasse sedimentirt. Das erhaltene Jungbier maas 71½ Kanne = 1 Eimer sächsisch. Es war von weingelber Farbe, völlig klar und schmeckte noch etwas süsslich neben dem bittern Geschmack des Hopfens. Nachdem dasselbe 3 Wochen lang auf den Flaschen im Keller gelegen hatte, moussirte es sehr stark, hatte den süsslichen Geschmack ganz verloren und wurde von mehreren Personen sehr kräftig und wohlschmeckend gefunden.

*) Der Stärkzucker verträgt eine höhere Gährungs- und Stellungstemperatur als Würze, und tritt bei solcher schnell und ohne zu säuren mit Bierhefen in Gährung.

Kosten des Bieres auf einen Eimer sächsisch:

30 Pfund Stärkzuckersyrup	1 Rthlr.	5 gr.	6 pf.
¾ Pfund Hopfen (zu jetzigem hohen Preise)	—	18	—
Hefen und Eiweis	—	2	—
Feuerung	—	3	—
	2 Rthlr.	4 gr.	6 pf.

Ueberlegt man, dass dieses Bier, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, unter die stärksten Biere zu zählen ist, so wird man den Preis durchaus nicht zu hoch finden. Ein halb so starkes Bier würde immer noch unter die leidlichen gezählt werden.

Die nach der von mir in Erdmanns Journal, B. 18. S. 183. gelehrten Untersuchungsmethode der Biere unternommene Prüfung des in Rede stehenden Bieres gab folgende Resultate: Das *Jungbier* wog sogleich nach dem Ablassen 5,9 Grad nach Stoppani; zeigte einen Alkoholgehalt von 5,13 Gewichtsprocenten und hinterliess 7,1 p. C. eines trocknen bräunlichgelben Extrakts nach dem Eindampfen, welcher noch *etwas süsslich* schmeckte. An Kohlensäure gab es nur 7,3 Maassprocent.

Das *drei Wochen alte* in Flaschen eingeschlossene Bier wog nur noch nach Stoppani 4,7 Grad; enthielt aber 6,59 pr. C. Alkohol; hinterliess 5,3 Gewichtsprocent einer bitterlich gummösen Masse *ohne allen süssen Geschmack* und gab selbst noch, als durch das Oeffnen der Flasche ein Theil Kohlensäure entwichen war, 97 Maassprocent derselben.

Aus allen den vorstehenden Versuchen ergiebt sich daher mit Bestimmtheit:

a) dass der angewendete Stärkzuckersyrup ein gummihaltiger Stärkzuckersaft war;

b) dass sich derselbe sehr gut zur Bierbereitung anwenden lässt;

c) dass durch die Nachgährung noch ein Rest unvergohrenen Stärkzuckers in Alkohol umgeändert wurde, und dass man wahrscheinlich, wenn man die Nachgährung auf einem leicht verspundeten Fasse hätte vor sich gehen lassen, ein gutes, weniger moussirendes Lagerbier würde erhalten haben.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Notiz den Magneto-Elektrismus betreffend.

Professor Schweigger wiederholte am 26. Jul. vor der naturforschenden Gesellschaft zu Halle Versuche, die er schon früher in seinen akademischen physikalischen Vorlesungen gezeigt hatte, dass nämlich ein um seine Axe gedrehter Magnet der Masse nach stärkere elektrische Ströme giebt, als ein kleines Plattenpaar aus *Zink*, *Kupfer* (von Thalergrösse) und *Salzwasser*, das etwa einen constanten Ausschlag von 30 — 40° hervorbringt, während bei der Drehung des Magnets momentane Ausschläge der Magnetnadel von 160 — 170° entstehen und bei fortgesetztem Drehen die Nadel bei 60—70° ruht. Um in der Art den Versuch der Drehung des Magnets um seine Axe als *primitiven in der Reihe magneto-elektrischer* darzustellen, während er bei Faraday's Versuchen, welcher ihn bei weitem nicht in solcher Stärke sah, eine sehr *untergeordnete* Rolle spielt, bedient sich Schweigger eines Multiplicators aus sechs starken in *Schleifenform* geschlungenen neben einander liegenden Kupferdrähten, die durch kleine Rinnen von Quecksilber so combinirt werden können, dass diese sechs Schleifen entweder *nach* einander vom elektrischen Strom durchlaufen werden, oder *mit* einander, in welchem letzten Falle die sechs Schleifen nur eine einzige aus sechs Drähten gebildete darstellen. Auch in dem letzten Falle, wo also der Multiplicator nur eine einzige Umschlingung bildet, gab doch der durch Drehung des Magnets erhaltene Strom noch sogleich 80—90° Ausschlag, während die Nadel durch Fortsetzung des Drehens bei 50 — 60° zur Ruhe gelangte. Es zeigte sich also der magneto-elektrische Strom der vorhin er-

wähnten einfachen hydro-elektrischen Kette, welche bei derselben Einrichtung des Multiplicators blos einen *constanten* Ausschlag der Magnetnadel von 10° zu bewirken vermag, vergleichungsweise noch mehr überlegen. Der gewöhnliche Multiplicator mit zahlreichen Windungen dünner Drähte, wie ihn Faraday gebrauchte, gleichfalls in Schleifenform angewandt (was durchaus die beste im *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 1825. Bd. II. Taf. 3. Fig. 6. angegebene Gestalt ist) giebt bei dem Drehen des Magnets um seine Axe blos einen Ausschlag von 5—10°. Aber was vorzüglich beachtungswerth, für diesen Multiplicator mit zahlreichen Wendungen tritt durch *Combination mehrerer gedrehter Magnete* ein Princip der *Verstärkung* ein, welches vielmehr Schwächung der Kraft bei jenem ersten Multiplicator bewirkt.

Wenn man das Drehen des Magnets um seine Axe als primitives Phänomen in der Reihe magneto-elektrischer Versuche betrachtet: so versteht es sich von selbst, dass jenes im *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 1826, Bd. 1. Taf. 2. Fig. 4. mitgetheilte alterthümliche Bild, welches sich als allgemeine Formel für *alle elektro-magnetischen* Phänomene bewährte, auch allgemeine Formel *aller magneto-elektrischen* Ströme sei. Durch diese einfache Zeichensprache hat es Prof. Schweigger schon seit Jahren dahin gebracht, dass alle seine Zuhörer mit Leichtigkeit den Erfolg jedes elektro-magnetischen und magneto-elektrischen Versuches vor der Anstellung desselben in den Vorlesungen vorhersagen konnten. Mehreres über diese physikalische Zeichensprache wird in seiner bald erscheinenden *Einleitung in die Mythologie auf dem Standpunkte der Naturwissenschaft* zu finden sein.

---

2) Auszug aus einer Abhandlung über die chemischen Veränderungen, welche in den Körpern durch mechanische Verwitterung hervorgebracht werden, und über deren Anwendung bei den elektrischen Reibungserscheinungen,

von

BECQUEREL.

(L'Institut. 2e Année. No. 56. p. 182.)

Legt man einen isländischen Doppelspathkrystall, compakten

Kalkstein, Kalktuff, Mergel, Arragonit, oder gepulverten isländischen Spath in eine Rothkohlinfusion, so wird diese, durch alle diese Körper, ausgenommen durch den krystallisirten Spath, nach Art der Alkalien, grün gefärbt. Dasselbe Verhalten bemerkt man in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume. Es zeigt, dass feinzertheilter, oder mehr oder minder poröser, kohlensaurer Kalk, nach Art der Alkalien, auf die Pflanzenfarben reagire, ohne dass er durch die Dazwischenkunft der Kohlensäure der Luft im Wasser aufgelöst gehalten zu werden braucht.

Der *Mesotyp* oder *Bisilicat* von Natron und Thonerde, die Laven u. a., wenn sie im Achatmörser gepulvert worden sind, zeigen auch die alkalischen Reaktionen mit den Farbeflüssigkeiten. Dieses rührt von dem durch Reiben frei gewordenen Alkali her, und nicht von der Einwirkung der Farbestoffe auf diese Substanzen.

Die Wirkungen der Zersetzung werden durch Reiben vermehrt, wenn man Körper anwendet, deren Bestandtheile, indem sie sich durch doppelte Zersetzung vereinigen, Verbindungen eingehen, welche beständiger als die ersten sind.

Reibt man in einem Mörser gleiche Theile schwefelsaures Kali und kohlensauren Baryt, so bildet sich sogleich eine kleine Quantität schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Kali.

Antimon, Zink, Eisen und Blei färben die Infusion von Campechenholz blau, während diese von Gold, Silber und Kupfer nicht verändert wird.

Frisch zerriebener Schwefelkies grünt sogleich den Rothkohlaufguss, da sich eine kleine Quantität schwefelsaures Eisenoxydul bildet. Dies beweist, dass während des Reibens die beiden Elemente des Schwefelkieses sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydiren.

Das Doppelschwefel-Zinn, womit man das Reibzeug der Elektrisirmaschine überzieht, selbst im neutralsten Zustande, verwandelt sich nach und nach in ein basisches Salz, wenn ein damit überzogenes Lederbällchen auf einer Bergkrystallplatte gerieben wird. Dieser Versuch zeigt, dass die an der Oberfläche der Platte adhärirende Luft dem Schwefel und dem Zinne Sauerstoff abtritt. Letzterer nimmt positive Elektrizität an und theilt sie dem adhärirenden Körper, nämlich dem Bergkrystalle

mit, während die Basen negative Elektrizität fahren lassen, welche an das Reibzeug übergeht.

Vielleicht, sagt am Schlusse Becquerel, lassen sich die obigen Thatsachen auf die Verwitterung gewisser Gesteine anwenden, und vielleicht werden sie uns Aufschlüsse geben, über die Art, nach welcher diese Gesteine ihr Alkali an die Pflanzen abtreten ohne es von organischen Kräften herleiten zu müssen. Die Feldspäthe, die Laven, Gesteine endlich, die vermöge ihrer Struktur zur Verwitterung fähig sind, sowohl durch Temperatur-Veränderungen, als auch durch Frost oder andere Ursachen, lassen nach und nach bei dieser Verwitterung ihre alkalischen Bestandtheile fahren. Eben so verhält es sich, wenn sie durch das Wasser in die Ströme gerissen werden, und sich da an einander stossen.

Alle diese Versuche beweisen, dass die Entwickelung von Elektrizität beim Reiben, sehr oft von chemischen Einwirkungen herrührt. Wenn wir auch nicht immer im Stande sind, diese letzteren wahrzunehmen, so muss man sie doch berücksichtigen, wenn uns hinlängliche Beweise für sehr schwache chemische Reaktionen fehlen.

---

3) *Notiz über Fluor,*

von

Aimé.

Annales de Chim. et de Phys. T. LV. Avril 1834. S. 443—444.

Nach Berzelius greifen Chlor, schweflige Säure, Salzsäure, Fluorsilicium, Ammoniak u. s. w. in Gasform das Kautschuk nicht an. Mit concentrirter Schwefelsäure digerirt verkohlt es sich erst nach 15 bis 20 Tagen. Salpetersäure färbt es in der Kälte nur schwach gelb. Endlich ist das Kautschuk auch in Alkalien unauflöslich. Faraday liess Kautschuk in einer so concentrirten Auflösung von Kalihydrat kochen, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte; es löste sich nicht darin auf, nur etwas knotig (perlé) wurde es an den Rändern.

Nun aber folgt aus den Untersuchungen, die über das Fluor angestellt worden sind, dass es eine sehr grosse Analogie mit

dem Chlor besitzt; es war also von Interesse, zu untersuchen, ob das Kautschuk nicht vielleicht zum Auffangen des Fluors benutzt werden könne.

Der Versuch war leicht mit Fluorsilber anzustellen, da dieser Körper schon in der Kälte durch Chlor zersetzt wird. Ich nahm daher einen gläsernen tubulirten Ballon, in dessen Innern sich eine ausgespannte Membran von Kautschuk befand, worauf wohl ausgetrocknetes Fluorsilber gelegt worden war; hierauf liess ich einen Strom recht gut ausgetrockneten Chlorgases hinzutreten. Das Fluorid wurde zersetzt. Ich beendigte nun die Operation und nahm im Innern des Ballons Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure wahr; das Kautschuk hatte sich an der Stelle, wo das Fluorsilber gelegen, verkohlt. Folglich wird das Kautschuk, welches den kräftigsten Agentien widersteht, von dem Fluor zersetzt. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, da sie einen neuen Beweis liefert von der Ueberlegenheit der Verwandtschaften des Fluors über die einer grossen Menge anderer Körper.

---

4) *Ein neues Mittel auf Zink zu schreiben, zur Bezeichnung von Gewächsen,*

von

Henri Braconnot.

Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. März 1834. S. 319—321.

Da mehrere Personen den Wunsch geäussert hatten, die Treibhausgewächse des botanischen Gartens zu Nancy bezeichnet zu sehen, so beeilte ich mich, ihren Wünschen entgegen zu kommen; ich konnte mich indess nicht zur Anwendung von Oelfarben entschliessen, weil diese das Missliche haben, dass sie so wenig dauerhaft sind. Ich glaubte daher ein in der *Revue horticole*, Octbr. 1832 und in dem Bon*jardinier* für 1833 angezeigtes Mittel prüfen und einigen Versuchen unterwerfen zu müssen. Dieses wurde zufällig von Herrn Symon, Liebhaber der Botanik und des Landbaus zu Brüssel, entdeckt. Es besteht darin, dass man den Namen der Gewächse mit einem schwarzen Zeichenstift auf Zink schreibt.*)

*) Man hat sich um eine Erklärung dieser Erscheinung an Herrn Payen gewandt. Ich weiss nicht, ob er die Ursache davon erforscht

Indess ist diese Schrift nicht immer kräftig genug, besonders wenn die Zinkfläche nicht zuvor erst von ihrer Politur befreiet und mit einem Sandstein oder einer Feile geritzt worden war. Ferner ist unter diesen Umständen begreiflich, dass die Umrisse der Buchstaben durchaus keine Nettigkeit besitzen können. Deshalb habe ich auch geglaubt, von diesem Mittel nicht Gebrauch machen zu dürfen. In der Hoffnung ein besseres aufzufinden, habe ich mich mit einigen Versuchen in dieser Hinsicht beschäftigt; insbesondere wünschte ich eine Flüssigkeit oder eine Art von Dinte zu erzielen, womit man leicht Buchstaben auf Zink schreiben könne, die unverlöschbar sind durch den Wechsel der Atmosphäre, wie durch Reibung. Da ich nun das vorgesteckte Ziel erreicht habe, so glaube ich den Pflanzenzüchtern einen Dienst zu erweisen durch die Angaben nachstehender Zubereitung:

Man nehme:

gepulverten Grünspahn	1 Theil,
gepulverten Salmiak	1 Theil,
Kienruss	½ Theil,
Wasser	10 Theile,

mische die Pulver in einem Glas- oder Porcellanmörser, giesse anfangs nur einen Theil des Wassers hinzu, um eine völlig homogene Masse zu erhalten, und hierauf das übrige. Beim Gebrauche muss man Sorge tragen, dass diese Dinte von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werde. Die Zeichen, die sie auf dem Zinke hinterlässt, erlangen bald grosse Dauer, besonders nach einigen Tagen.

Sie wird nicht nur in botanischen Gärten Anwendung finden können, sondern auch bei Gegenständen, die in niedrig gelegenen und feuchten Räumen aufbewahrt werden; ich bediene mich derselben zur Bezeichnung der Schlüssel. Ich habe auch noch andere Mischungen aufgefunden, mit denen man ziemlich dauerhaft auf Zink würde schreiben können; da sie aber sämmtlich nicht so viel leisten, wie die oben angegebene, so will ich nur folgende noch anführen: Wasser, Kienruss und Alaun. Da dieses Salz in dem schwarzen Zeichenstifte (argile schisteuse

hat; mir scheint sie abzuhängen von der Elektrizität und von der Erzeugung von Zinkoxyd, das, indem es die schwarze Kreide umhüllt, das starke Haften derselben an dem Metalle veranlasst. B.

graphique) häufig vorhanden ist, so kann man annehmen, dass es Antheil habe an der Befestigung der Schwärze oder wie eine Beitze wirke. So viel ist gewiss, dass die Zeichnenstifte der Conté'schen Fabrik, die ich aus basisch schwefelsaurer Thonerde und Schwärze zusammengesetzt gefunden habe, in ähnlicher Weise unauslöschlich werdende Zeichen auf damit bestrichenem Zinke hinterlassen. Uebrigens kann man bei diesen Arten von Dinte den Kienruss auch, bis auf einen gewissen Grad, durch färbende mineralische Substanzen ersetzen.

---

5) *Hydrocyanäther.*

Pelouze (L'Inst. 2e Ann. No. 55.) entdeckte, bei der Untersuchung der Einwirkung der Wärme auf ein Gemenge von schwefelweinsaurem Baryt und Cyankalium, einen Hydrocyanäther.

Dieser Aether ist flüssig, farblos, von sehr stark knoblauchartigem Geruch, wirkt kräftig auf den thierischen Organismus, ist brennbar, siedet bei 82° und 0m,0787 Barometerstande, hat bei + 15° ein specifisches Gewicht von 0,787, löst sich sehr wenig in Wasser auf, hingegen in allen Verhältnissen in Weingeist und Schwefeläther und fällt Silbersolution nicht. Er besteht aus gleichen Maasstheilen oelbildenden Gase und Blausäuredampf, zur Hälfte des Volumens condensirt. Dies findet man sowohl durch unmittelbare Analyse desselben als auch durch die Untersuchung der Dichtigkeit seines Dampfes.

BOOK

TIG

K BOUND

GHTLY

Metallurgie.

I.

Ueber die Darstellung des Osmiums und des Iridiums, und über die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis auf die Platinmetalle, bei Gegenwart der alkalischen Chlorüre.

Von
J. Persoz.

(Ann. de Chimie et de Phys. Fév. 1834. p. 210.)

Seit den Versuchen von Tennant, Vauquelin und Fourcroy, welche sich zuerst mit dem Osmium und dem Iridium beschäftigten, wurde die Darstellungsweise dieser Metalle in reinem Zustande durch Wollaston und Berzelius etwas modifizirt. Da ihre Arbeiten in den chemischen Lehrbüchern beschrieben sind, so kann ich dieselben hier füglich übergehen. Ich will nur bemerken, dass die Basis dieser verschiedenen Methoden darin besteht, dass Salpeter mit dem in Königswasser unlöslichen Rückstande (Osmium-Iridium, Kieselerde und etwas unaufgelöstes Platin) schmilzt. Dieses Verfahren ist aber sehr unbequem, denn ausserdem, dass es viel Zeit erfordert, muss man oft die Operation wieder von neuem anfangen, weil das Mineral sehr schwer vollständig zersetzt wird.

Da ich Gelegenheit hatte, eine gewisse Quantität Platinrückstand zu behandeln, so fand ich ein schnelleres und leichteres Darstellungsverfahren dieser beiden Metalle.

Diese Methode beruht erstens auf der Einwirkung, welche Gemenge von kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel

auf das Platinerz ausüben, wodurch Sulfurete von Eisen, Osmium-Iridium und ein Silicat dieser Basen, welches als Schlacke oben auf der schmelzenden Masse sich ansammelt, gebildet werden; zweitens auf der Einwirkung des Sauerstoffs, bei hoher Temperatur, auf das Osmiumsulfuret, woraus ein blauer, flüchtiger Körper, welchen Berzelius beschrieben hat, entsteht.

Das Verfahren, die Metalle in Schwefelverbindungen überzuführen, war schon mit so vielem Erfolg von Berthier und Wöhler angewandt worden, dass ich dadurch hoffte, die Darstellung des Osmiums und des Iridiums, deren Legirung eine der unangreifbarsten Verbindungen ist, bewerkstelligen zu können.

Man macht also ein inniges Gemenge von

1 Thl. in Königswasser unlöslichem Rückstande,
2 Thl. kohlensauren Natrons,
3 Thl. Schwefelblumen.

Dieses wird nach und nach in einen schon rothglühenden Tiegel gebracht, und wenn alles darin ist, der Tiegel mit einem Deckel verschlossen. Nach dem Anfüllen des Ofens mit Kohlen bringt man die Hitze bis zum Weissglühen, welches man einige Minuten lang anhalten lässt; man nimmt den Tiegel dann aus dem Feuer und lässt ihn erkalten. Am Boden desselben findet man einen aus kleinen Krystallen gebildeten Regulus vom Ansehen des Schwefelkieses. Es sind dies die Schwefelverbindungen aller im Erze enthaltenen Metalle, von welchen einige sich mit Schwefelnatrium verbunden haben.

Ueber dem Regulus befindet sich eine Lage von reinem Schwefelnatrium, und mitten darin eine kleine Quantität von Krystallen (Schwefel-Osmium) zerstreut. Endlich befindet sich oben auf der geschmolzenen Masse eine Kruste von Silicaten, welche schwach braun gefärbt ist.

Nachdem die Schlacken so viel wie möglich entfernt sind, werden die Schwefelmetalle mit Wasser in Berührung gebracht. Dadurch werden aufgelöst:

1. das überschüssige alkalische Schwefelmetall,
2. das doppelte Schwefelplatin (wenn welches vorhanden ist),
3. das Schwefelnatrium, in Verbindung mit dem Schwefel-Osmium und Schwefel-Iridium, welche allgemein die Rolle

einer Schwefelbasis spielen, und durch das Wasser zersetzt werden. In der Flüssigkeit bleiben also Schwefeleisen, Schwefelosmium und Schwefeliridium suspendirt. Man decantirt die Flüssigkeit und lässt diese Schwefelmetalle sich absetzen.

Durch wiederholtes Waschen wird zuletzt alles Schwefelmetall abgesondert, und von den Tiegel- und Schlackenstükken befreit.

Das durch Waschen isolirte Schwefel-Eisen,-Iridium und -Osmium wird in einen Glaskolben gebracht und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, wodurch das Eisen unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung ausgezogen wird. So wie die Einwirkung der Säure aufgehört hat, wird das Ganze auf ein Filter gebracht, worauf dann Schwefelosmium und Schwefeliridium zurückbleiben. Sie müssen so lange gewaschen werden, bis im Waschwasser kein Eisen mehr zu entdecken ist.

Dann werden sie getrocknet, wodurch sie ein bleiglanzartiges Ansehen erhalten. Um das Osmium vom Iridium zu trennen, macht man ein Gemenge von

1 Thl. dieser Schwefelmetalle mit
3 Thl. reinem schwefelsauren Quecksilber.

Das Ganze bringt man in eine irdene Retorte mit Vorlage und einem Recipienten mit einer Röhre zur Gasentwickelung. Der Apparat wird in einen gewöhnlichen Ofen gesetzt, und die Retorte bis zum starken Rothglühen erhitzt.

Sobald die Temperatur nahe beim Rothglühen ist, entwikkelt ich eine grosse Menge schwefeliger Säure, und sowie die Hitze höher steigt, sieht man Dämpfe, welche an den Wänden der Vorlage sich zu einer dicken, indigoblauen Flüssigkeit verdichten. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so lässt man den Apparat erkalten, und man findet in der Retorte oxydirtes Iridium. Um das Metall daraus darzustellen, braucht man es nur in einer Porzellanröhre durch Wasserstoffgas zu reduziren, und im Strome des Gases erkalten zu lassen, wo man es dann als schwammigen Körper, dem Platinschwamme ähnlich, erhält. Dieser Iridiumschwamm besitzt auch in einem hohen Grade die Eigenschaft, Wasserstoffgas zu entzünden, und wenn man ihn, nach Berzelius, mit Hülfe der Spirituslampe auf seine Reinheit untersuchen will, so entdeckt man

keine Spur von Osmium, obgleich die genannte Probe sehr empfindlich ist.

Es geschieht jedoch manchmal, dass er nicht ganz osmiumfrei ist; man kann dieses aber entfernen.

Schmilzt man Iridiumoxyd von geringem Osmiumgehalt mit Kali in einem Silbertiegel, so bildet sich osmiumsaures Kali, welches sich in Wasser auflöst, und auch etwas Iridium mitreisst. Das Ganze wird filtrirt, das rückständige Iridiumoxyd gehörig gewaschen, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Zu dieser Auflösung setzt man Salmiak, welcher, (wenn die Flüssigkeit gehörig concentrirt ist,) einen schwarzen Niederschlag von Doppelchlorür bildet. Letzteres wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglüht, und man erhält so reines Iridium.

In dem Vorstosse, so wie im Halse der Retorte befindet sich viel Osmium. Im Halse aber ist nicht die oben genannte blaue Substanz (eine Verbindung von Sauerstoff und Schwefel mit Osmium), sondern eine andere, eine Verbindung von Osmiumoxyd mit Quecksilber, welche für sich schon den Hals der Retorte beinahe ganz verstopft.

Um das Osmium daraus zu gewinnen, bringt man die Verbindung in eine schwach geneigte Glasröhre, durch welche man Wasserstoffgas leitet; man erhitzt die Röhre etwas, wodurch sich das Quecksilber verflüchtigt und reines Osmium zurückbleibt.

Das Osmium der blauen Verbindung wird durch Zink gewonnen, oder besser noch durch blosse Behandlung mit Wasser, wodurch dieselbe in eine braune, in Wasser unlösliche Substanz verwandelt wird, diese wird gewaschen und getrocknet, und wie oben durch Wasserstoffgas reduzirt. Es bildet sich dabei Wasser und Schwefelwasserstoff. Ich habe versucht, diese Methode bei der Darstellung des Platins anzuwenden; zu diesem Behufe calcinirte ich ein Gemenge von Platinerz mit einem alkalischen Persulfuret; die erhaltene Masse wurde mit Wasser behandelt, wodurch man die einzelnen Schwefelmetalle sehr leicht durch das blosse Auge unterscheiden konnte. Das Schwefelplatin z. B. zeigt sich in Gestalt von langen, schön orangerothen Nadeln. Auf mechanischem Wege

lässt es sich beinahe vollständig von den andern Schwefelmetallen trennen, da ihr specifisches Gewicht verschieden ist.

Es sei mir schliesslich noch erlaubt, hier auf die Einwirkung, welche das saure schwefelsaure Kali, wenn es mit einem alkalischen Chlorüre (reinem Chlorkalium) zusammengeschmolzen wird, auf die genannten Metalle ausübt, aufmerksam zu machen. Z. B. jedesmal, wenn man ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Kali und Chlorkalium mit den andern im Erze vorkommenden Metallen erhitzt, so findet eine starke Einwirkung Statt; es entwickelt sich reichlich schwefelige Säure und ein Chlorür wird gebildet. Die Einwirkung geschieht auch, wenn man die Metalle nur mit einem dieser Salze erhitzt, und das andere, während die Masse im Schmelzen ist, hineinwirft. Bei jedesmaligem Zusatze erfolgt ein Aufbrausen und die Masse färbt sich in dem Maasse, als das Metall sich auflöst.

Nimmt man statt der alkalischen Chlorüre andere wasserfreie Chlorüre mit saurem schwefelsaurem Kali, so zeigen sich sehr interessante Erscheinungen, von denen ich aber in einer spätern Abhandlung sprechen werde.

Aus den genannten Thatsachen heben wir folgende Schlusssätze hervor:

1. Die angeführte Darstellungsweise des Osmiums und des Iridiums ist so einfach, dass man in drei oder vier Tagen wohl einige Kilogramme Platinrückstand behandeln kann, und da sie sich im Grossen ausführen lässt, so können wir hoffen, dass sich die Platinfabrikanten einige Mühe geben werden, um den Iridiumschwamm in Barren zu bringen, wodurch sich dieses Metall zur Verfertigung von chemischen Geräthschaften eignen würde. Die einzige Schwierigkeit wäre, zu verhindern, dass sich das Iridium beim Erhitzen, um es in dichte Masse zu verwandeln, oxydirte; ich glaube aber, dass man dieses bewerkstelligen könnte, wenn man das Metall in eine Atmosphäre von Kohlenwasserstoff oder Kohlensäure brächte.

2. Die Entdeckung eines Gemenges, welches so zu sagen eine Quelle von Chlor darbietet, dessen Einwirkung um so energischer ist, da sie bei einer sehr hohen Temperatur Statt findet; man kann wohl glauben, dass man dieses Gemenge

einst mit Erfolg bei der Analyse verschiedener Mineralien, besonders der Platinerze, deren Zusammensetzung so complicirt ist, anwenden werde.

II.

Ueber die Verdampfung des Bleies, seiner Legirungen und Verbindungen,

von

J. Fournet.

Ann. d. Chim. Avril 1834. p. 412.

Der Zweck dieser Untersuchungen ist, die Verdampfung des Bleies unter den einfachsten Umständen kennen zu lernen, um dann zu der Betrachtung der complicirteren Resultate, welche beim Schmelzprocesse Statt finden, überzugehen.

Alle Versuche wurden in einem ausgefütterten Tiegel vorgenommen. Wie ich es schon in einer früheren Abhandlung *„Ueber den Einfluss der Coaks bei der Behandlung der Bleierze"* in den *Annales des mines*, T. VII., erklärt habe, genügt dies, um sich vor allen Umständen sicher zu stellen, welche bei ähnlichen Versuchen die Resultate compliciren. Uebrigens werden die Tiegel und die irdenen, gläsernen, porcellanenen und metallenen Retorten entweder durch die Oxyde und die Sulfurete angegriffen, oder bei einer gehörigen Temperatur von ihnen durchdrungen. Man kann sie demnach im Allgemeinen nicht gebrauchen, und doch wird es in einzelnen Fällen nöthig, da der Apparat selbst von grossem Einflusse auf die Resultate der Verdampfung ist.

Freilich kann die Kohle, mit welcher der Tiegel ausgefüttert wird, eine Einwirkung auf gewisse Sulfurete ausüben; da dieser Körper aber sich beständig in den Oefen vorfindet, und meine Versuche in metallurgischem Bezuge angestellt sind, so nähern wir uns schon dadurch dem, was wirklich in der Praxis Statt hat.

Der auf gewöhnliche Art ausgefütterte und verkittete Tiegel wurde stufenweise eine Stunde lang erhitzt; nachher wurde die Hitze verstärkt und eine Stunde lang in starkem Weissglühen erhalten. Diese Weissglühhitze war jedoch nie-

driger als die, welche bei den Eisenproben angewendet wird. Dieser Umstand ist genau zu berücksichtigen, wegen der Vergleichung der jetzigen Versuche mit andern über die Sulfurete im Allgemeinen, welche ich schon früher bekannt machte, und wobei ich immer eine höhere Temperatur anwendete. Der grössern Sicherheit wegen mag das metallische Blei zur Vergleichung dienen.

Metallisches Blei 1 At.	25,89
gab einen Regulus von	24,80
Also war verdampft	1,09.

Nach Procenten giebt dies einen Verlust von 4,21, und indem ich die Temperatur bei welcher dieser Versuch angestellt wurde, so gleichförmig als möglich beibehielt, gelangte ich zu den folgenden Resultaten:

Bleioxyd.

Das metallische Blei ist flüchtig, sein Oxyd hingegen feuerbeständig. Thomson nahm jedoch an, dass sich dieser Körper bei den Schmelzprocessen verflüchtige. Diese Annahme beruht aber auf einem Irrthum, denn der pulverförmige Ueberzug, den man an gewissen Theilen des Schmelzofens bemerkt, rührt von verflüchtigtem metallischem Blei her, das sich bei der Berührung mit der Luft oxydirt hat.

Schwefelsaures Bleioxyd.

Das schwefelsaure Bleioxyd scheint sich eben so zu verhalten, da es in der Weissglühhitze kaum weich wird. Derselbe Umstand, weswegen Thomson die Flüchtigkeit der Oxyde annahm, bewog andere Chemiker, das schwefelsaure Oxydes als flüchtig anzusehen. Fast eben so ist es mit einigen anderen Salzen dieses Metalls.

Wir wollen also jetzt das Verhalten des metallischen Bleies bei Gegenwart anderer Metalle und des Schwefelbleies sowohl für sich, als in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, betrachten. Manchmal, um die Mischungen oder selbst gewisse Einwirkungen zu begünstigen, nahm ich lieber Oxyde, was die Resultate nicht änderte, da die Oxyde meistens sehr schnell durch die Kohle reducirt wurden. Uebrigens kommen

auch die Metalle fast immer im oxydirten Zustande in die Schmelzöfen, um hier reducirt zu werden.

Legirungen von Blei mit feuerbeständigen Metallen.

Durch einige Versuche überzeugte ich mich bald, wie zu erwarten war, dass die Legirungen mit ganz oder fast feuerbeständigen Metallen, wie Kupfer, Zinn, nur wenig die Resultate, welche das metallische Blei für sich gab, modificirten.

Legirungen von Blei mit sehr flüchtigen Metallen.

Eben so verhält es sich mit ausserordentlich flüchtigen Metallen; so giebt z. B. das Quecksilber, wenn man es als rothes Präcipitat mit dem Bleioxyd verbindet, keine von den vorigen merklich verschiedenen Resultate; denn es verschwindet schon bei einer Temperatur, welche auf das Blei ohne Einwirkung ist.

Das Zink, obgleich es sich mit dem Blei verbinden kann, zeigt auch nur sehr schwache Verwandtschaften zu diesem Metall. Bei der Analyse von Werkblei aus sehr zinkhaltigen Erzen fand ich nicht eine Spur von Zink; dieser Umstand wird durch meine, sowohl mit freien Metallen als auch mit Metalloxyden angestellten Versuche, bestätigt, denn ich erhielt immer nur Reguli von geschmeidigem Blei, ohne Spuren von Zink, und die Verdampfung war so gering und zwischen so engen Gränzen schwankend, dass man sie als ganz gleich mit der des metallischen Bleies für sich betrachten konnte; doch waren die Verluste etwas grösser, wenn ich Oxyde anwendete. Berthier's Resultate (*Annales des mines*, 3e Série; T. II.) stehen diesen Thatsachen nicht entgegen; denn meine Versuche geschahen mit Mischungen, worin das Zink immer weniger als das Gewicht des Bleies betrug; nämlich

Zink	½ Atom	4,03 —	1 Atom	8,06
Blei	1 Atom	25,89 —	1 Atom	25,89.

Berthier hingegen arbeitete mit gleichen Gewichtstheilen, und mit der doppelten Menge des ersten Metalles, oder ungefähr 3 und 6 Atome Zink auf 1 Atom Blei. Im ersten Falle erhielt er, bei 150° Pyrometergraden, also bei einer weit

höhern Temperatur als die, welche ich anwendete, einen Bleiverlust von 0,11 und 0,145; dies giebt folglich für 1 Atom Blei = 25,89 nur 2,85 oder höchstens 3,75. Es gehet hieraus deutlich hervor, dass mit dreimal geringern Quantitäten, als ich bei meinen Versuchen anwendete, der Verlust mit den zufälligen Abgängen zusammenfiel. Aus Berthier's Versuchen folgt auch noch, dass eine doppelte Menge eines flüchtigen Körpers nicht nothwendig einen verhältnissmässigen Bleiverlust bewirken muss. In der Folge werden wir mehrere Beispiele hiervon sehen.

Legirung von Blei und Antimon.

Das Antimon verhält sich gerade auf entgegengesetzte Weise als das Zink, denn, obgleich es für sich sehr flüchtig ist, so wird es dennoch durch das Blei stark fest gehalten. Auch findet man in den metallischen bleihaltigen Schmelzprodukten die geringsten Spuren dieses Metalls. Eine ähnliche Verwandtschaft scheint es zum Kupfer zu haben, dem es sehr nachtheilige Eigenschaften mittheilt. (*Annales des mines*, T. XII.)

Aus den folgenden Mischungen:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Blei 2 Atome	51,78	1 At. 25,89	1 At. 25,89	1 At. 25,89
Antimon 1 Atom	16,12	1 - 16,12	2 - 32,24	6 - 96,72
Gesammtmassen	67,90	42,01	58,13	122,61
Reguli	66,60	38,50	52,40	102,15
Verdampfung	1,30	3,51	5,73	20,46,

ersehen wir sogleich, dass, je grösser die Mengen des Antimons, desto grösser die Verdampfung ist. Die Reguli waren alle mehr oder weniger blättrig, bläulich-weiss, sehr glänzend und spröde; mit einem Worte, sie besassen in einem hohen Grade die Eigenschaften des Antimons.

Untersuchen wir nun bei jeder Mischung, ob sich nicht den Resultaten entsprechende Formeln auffinden lassen. Im Allgemeinen werden wir in Folge dieser Versuche die Regel bestätigt finden, dass die Verdampfung immer so geschieht, dass die ganze Masse sich, bei der gegebenenen Temperatur, in zwei Theile zersetzt, in einen fast feuerfesten und in einen flüch-

tigen, jeder von bestimmten Proportionen und in Formeln ausdrückbar.

Also im jetzigen Fall ist der Verlust bei der ersten Mischung, abgesehn von den bei solchen Versuchen unvermeidlichen Fehlern, ganz gleich dem beim metallischen Bleie für sich; man ersieht ferner, dass ein Ueberschuss dieses Metalls, etwa das drei- oder vierfache vom Gewichte des Antimons, hinreicht, um letzteres fest zu halten. Das Resultat im ersten Falle war also blos die Legirung Pb^3 Sb.

Die zweite Mischung giebt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ver-} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 1/12 \text{ At.} = \frac{25,98}{12} & = 2,157 \\ \text{Antimon} & 1/12 \text{ At.} = \frac{16,12}{12} & = 1,343 \end{array}\right. \text{gr } 3,500 \\ \text{Re-} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 11/12 \text{ At.} = \frac{25,89 \times 11}{12} & = 23,73 \\ \text{Antimon} & 11/12 \text{ At.} = \frac{16,12 \times 11}{12} & = 14,77 \end{array}\right. \text{gr } 38,500 \end{array}\right\} \text{gr } 42,000.$$

Hier sind die Zahlen 3,50 und 38,50 mit den schon erhaltenen identisch. Es ergiebt sich die Formel:

$$\underset{}{12\ Pb + 12\ Sb} = \underset{\text{Regulus}}{(11\ Pb + 11\ Sb)} + \underset{\text{Verdampfung}}{(Pb + Sb)}.$$

Die dritte Mischung giebt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ver-} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 1/10 \text{ At.} = & 2,589 \\ \text{Antimon} & 2/10 \text{ At.} = & 3,224 \end{array}\right. \text{gr } 5,813 \\ \text{Regulus} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 9/10 \text{ At.} = & 23,301 \\ \text{Antim.} & 18/10 \text{ At.} = & 29,016 \end{array}\right. \text{gr } 52,317 \end{array}\right\} \text{gr } 58,13,$$

woraus die Formel sich ergiebt:

$$10\ Pb + 20\ Sb = \underset{\text{Regulus}}{(9\ Pb + 18\ Sb)} + \underset{\text{Verdampfung}}{(Pb + 2\ Sb)}$$

Die vierte Mischung giebt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ver-} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 1/5 \text{ At.} = & 4,315 \\ \text{Antimon} & 1 \text{ At.} = & 16,120 \end{array}\right. \text{gr } 20,435 \\ \text{Regulus} & \left\{\begin{array}{lll} \text{Blei} & 5/5 \text{ At.} = & 21,575 \\ \text{Antimon} & 5 \text{ At.} = & 80,600 \end{array}\right. \text{gr } 102,175 \end{array}\right\} \text{gr } 122,610,$$

woraus die Formel sich ergiebt:

$$\underset{}{6\ Pb + 36\ Sb} = \underset{\text{Regulus}}{(5\ Pb + 30\ Sb)} + \underset{\text{Verdampfung}}{(Pb + 6\ Sb)}.$$

Drücken wir die Zusammensetzung der Reguli durch die einfachsten Formeln aus, so haben wir Pb^2 Sb, Pb Sb, Pb

Sb^2, $Pb\,Sb^6$; dasselbe gilt für die Formeln für den verflüchtigten Antheil. Es erfolgt hieraus, dass bei gleichbleibenden Temperaturen, ohnerachtet der steigenden Mengen von Antimon, die Verdampfung so geschieht, dass die primitive Verbindung nicht verändert wird.

Legirungen von Blei mit Arsenik.

Eine Mischung von

Arseniger Säure $\ddot{A}s$ 1 At. 12,40		
mit Bleioxyd $\ddot{P}b$ 1 At. 27,89	40,29	
gab einen Regulus von		24,55,

was von der Zahl 25,89, welche das Bleioxyd für sich giebt, so wenig abweicht, dass man annehmen kann, die arsenige Säure spiele hier, hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit, dieselbe Rolle als das Zinkoxyd und Quecksilberoxyd, nemlich, dass keine Verbindung dabei Statt finde. Der Regulus war übrigens sehr geschmeidig, das Arsenik war also unmittelbar ganz sublimirt worden. Ich musste demnach eine innigere Verbindung wählen, und stellte den Versuch mit arseniksaurem und basisch arseniksaurem Bleioxyd an. (Das letztere war durch Behandlung des neutralen Salzes mit Ammoniak erhalten worden.)

Das neutrale arseniksaure Blei $\ddot{P}b\,\ddot{A}s$		1 At.	42,29	
enthaltend	Sauerstoff	7 -	7,00	
	metallisches Blei	1 -	25,89	35,29,
	metallisches Arsenik	1 -	9,40	
hinterliess einen unvollkommen geschmeidigen Regulus, welcher an den Rändern rissig wurde, und einen krystallinischen Bruch besass; er wog			21,20.	
Die Verdampfung der Metalle betrug also			14,09.	

Die entsprechenden Zahlen sind nach der Berechnung:

Regulus	Blei	3/4 At.	19,42	21,77
	Arsenik	1/4 At.	2,35	
Verdampfung	Blei	1/4 At.	6,47	13,52
	Arsenik	3/4 At.	7,05	

35,29.

In diesem Falle wurde die Verbindung 4 Pb + 4 As zersetzt in:

Regulus Verdampfung
(3 Pb + As) + (Pb + 3 As).

Das basisch arseniksaure Blei $\dot{P}b_3 \ddot{A}s_2$ 1 At. 112,48

enthaltend { Sauerstoff 16 - 16,00
Metallisches Blei 3 - 77,67 } 96,47,
Metallisches Arsenik 2 - 18,80 }

hinterliess einen Regulus, der wie der vorige spröde war; er wog 60,33,

Die Verdampfung betrug also 36,14.

Die Produkte zerfallen demnach in:

Regulus { Blei 2 At. 51,78 } 61,18 } 96,47,
Arsenik 1 At. 9,40 }
Verdampfung { Blei 1 At. 25,89 } 35,29 }
Arsenik 1 At. 9,40 }

und geben die Formel:

Regulus Verdampfung
3 Pb + 2 As = (2 Pb + As) + (Pb + As).

Wenn man hier in beiden Fällen die verdampften Mengen der Berechnung und des Versuchs mit einander vergleicht, so ersieht man, dass beim Versuche die Zahlen der verflüchtigten Mengen immer grösser sind, als die, welche die Berechnung giebt, was daher rührt, dass die Verbindung des Bleies mit dem Arsenik wenig beständig ist, und sich zu leicht bei einer anhaltenden Hitze zersetzt. Ich fand übrigens diese Thatsache bestätigt, als ich den beim neutralen Arseniat erhaltenen Regulus nochmals einer solchen Temperatur aussetzte; er wog nur noch gr 18,50

und war vollkommen dehnbar. Wäre also die Zersetzung vollständig gewesen, so musste, bei gehörig geleiteter Temperatur, gr 19,42

oder $^3/_4$ von der in der ursprünglichen Verbindung gewesenen Menge Blei zurückgeblieben sein. Denn der Unterschied 0,92 zwischen dem berechneten und erhaltenen Resultate beträgt beinahe die bei dem metallischen Bleie für sich erhaltene Menge verdampften Bleies.

Blei und Schwefel.

Die Sulfurete werden uns besonders entschiedene Resultate geben. Ehe wir uns aber mit den Verbindungen derselben un-

ter einander beschäftigen, wollen wir zuerst genau die Rolle bestimmen, welche das metallische Blei in Gegenwart des Schwefels spielt.

1 At. Schwefelblei		29,91
im ausgefütterten Tiegel erhitzt, gab einen Regulus, bestehend aus unvollkommen dehnbarem Blei	8,86	9,00.
Stein	0,14	
Die Verdampfung beträgt also		20,91.

Die Verdampfung wird hier von einer merkwürdigen Zersetzung begleitet, indem der Regulus mehr Blei aufnimmt, wie dies schon Gueniveau, Descostils und Bredberg beobachtet haben. Zu gleicher Zeit aber, wenn die Einwirkung nicht vollständig Statt gefunden hat, wie im jetzigen Falle, bemerkt man, dass das ursprüngliche Schwefelmetall in drei Theile zerfällt, wovon einer sich verflüchtigt; der zweite bleibt als halb geschmeidiger, körniger, im Bruche schwärzlichgrauer, Regulus zurück, und bildet das Bleisubsulfuret Pb_2 S von Bredberg, welches aus 3,96 Schwefel auf 100 Metall besteht; der dritte endlich befindet sich oben auf dem vorigen Regulus, und bildet ein Bleisulfuret, bestehend aus 7,20 Schwefel auf 100 Metall. Die letztere Verbindung zersetzt sich aber fortwährend zum Theil in flüchtige, zum Theil in feuerbeständige Körper, und lässt endlich ein Subsulfuret Pb_2 S zurück; denn bei schnellerem Unterbrechen der Operation, als wie gewöhnlich, erhielt ich auf

1 Atom Schwefelblei	29,91
einen Regulus von	12,15,
daher ward verdampft	17,76.

Dieser Regulus bestand, wie im vorhergehenden Falle, aus zwei

Theilen, der eine Pb_2 S war sehr spröde, indem er etwas Stein aufgenommen hatte; der andere Theil bestand aus Stein Pb S	10,60 1,54	12,14.

Hier war also viel mehr Stein gebildet worden, als im vorhergehenden Falle.

Vergleichen wir diese Angaben mit denen von Descostils, welcher, als er die, bei einer Destillation von Bleiglanz in einer irdenen Retorte erhaltenen Produkte aufsammelte, fand, dass sich zuerst Schwefel ausschied, dann Schwefelmetall,

so können wir uns leicht die successiven Zersetzungen erklären, wenn wir die Formel Pb S_2, welche den ursprünglichen Bleiglanz bezeichnet, zuerst unter folgender Form betrachten:

$$\underset{\text{Regulus}}{12\ Pb + 24\ S} = \underset{\text{Regulus}}{(8\ Pb + 8\ S)} + \underset{\text{Verdampfung}}{[(4\ Pb + 8\ S) + (8\ S)]}.$$

Hier trennt sich zuerst der Theil 8 S, und es folgt ihm dann sogleich das Schwefelblei 4 Pb + 8 S; als Regulus bleibt 8 Pb + 8 S, bestehend aus Subsulfuret, welcher sich wiederum durch die fortwährende Einwirkung der Hitze zersetzt in:

$$\underset{\text{Regulus}}{(4\ Pb + 2\ S)} + \underset{\text{Verdampfung}}{[(2\ Pb + 2\ S) + (2\ Pb + 4\ S)]}.$$

Hier verdampft wieder fortwährend Bleiglanz (2 Pb + 4 S), und dann Bleisubsulfuret (2 Pb + 2 S), welches als Regulus das Subsulfuret von Bredberg, 4 Pb + 2 S, zurücklässt. Die primitive Formel verwandelt sich also nach und nach in:

$$\underset{\text{Verdampfung}}{[(8\ S) + (6\ Pb + 12\ S) + (2\ Pb + 2\ S)]} + \underset{\text{Regulus}}{(4\ Pb + 2\ S)}.$$

Diesem zufolge haben wir die Zahlen:

Verdampfung	Schwefel	8 At.	16,08	251,34 : 12 = 20,94		29,91,
	Bleiglanz	6 At.	179,46			
	Bleisubsulfur. Pb S	2 At.	55,80			
Regulus	Bleisubsulf. Pb_2 S	4 At.	107,56	107,56 : 12 = 8,97		

wo 8,97 und 20,90 ziemlich genau dem wahren Werthe 8,86 und 21,05 sich hinreichend nähern, um die Erklärung als streng richtig annehmen zu können, besonders wenn man die wirkliche Vermehrung der Verdampfung durch die Gasentwickelung aus den Kohlen des Tiegelfutters oder andere zufällige Umstände in Erwägung ziehet.

Schwefelblei und Schwefel.

Eine geringe Menge Schwefel modificirt die Resultate nicht merklich; so hinterliessen

Schwefelblei	1 At.	29,91	33,93,
Schwefel	2 At.	4,02	
einen geschmeidigen Regulus	2 Pb S	8,65	9,45.
und einen Stein von		0,80	

Setzt man aber sehr viel Schwefel zu, wie z. B.

Schwefelblei	1 At.	29,91	60,06,
Schwefel	1 At.	30,15	

so erhält man einen von voluminösem Stein bedeckten Regulus, welcher, wegen des dem Schwefelmetall anhängenden Kohlenstaubs nicht bestimmt werden konnte. Der fast geschmeidige Regulus wurde also allein gewogen, und es fand sich, dass sein Gewicht $\frac{gr}{4,02}$ nicht überstieg, oder nur die Hälfte des Subsulfurets $Pb^2 S$, welches im vorhergehenden Falle erhalten worden war.

Setzt man zum Schwefelblei noch andere Schwefelmetalle, so werden die Erscheinungen der Verdampfung, je nach der Flüssigkeit dieser Metalle, ihrer Verwandtschaft zum Schwefel und zum Schwefelblei modificirt. Sie lassen sich in zwei Klassen theilen: in der ersten stehen diejenigen Schwefelmetalle, welche mehr Verwandtschaft zum Schwefel als das Blei besitzen; in der zweiten diejenigen, welche diese im geringern Grade haben. In der ersten Klasse unterscheiden wir dann noch die flüchtigen und die feuerbeständigen Schwefelmetalle. Mit den ersteren wollen wir den Anfang machen.

Schwefelblei und Schwefelarsenik.

Das Schwefelarsenik spielt, abgesehen davon, dass es sehr kräftig schwefelnd wirkt, auch eine sehr elektro-negative Rolle bei Gegenwart anderer Schwefelmetalle. Durch seine Gegenwart wird also die Verdampfung sehr vermehrt, denn es giebt immerwährend Schwefel an das Blei ab, welches sich reduciren würde, und andererseits strebt es, sich mit dem vorhandenen Schwefelblei zu verbinden.

Schwefelblei 1 At. $Pb S_2$	29,91	43,34.
Rothes Schwefelarsenik 1 At. $As S_2$	13,43	

hinterliessen einen Regulus, welcher wie vorhin von einer stark aufgeschwollenen, zerreiblichen Masse bedeckt war, die aus viel durch etwas Schwefel zusammengebackner Kohle bestand. Das Metall selbst war fast vollkommen geschmeidig, ein Beweis, dass es nur Spuren von Schwefel oder Arsenik enthielt;

es wog nur	2,72	43,34.
daher Verdampfung	40,62	

Dieses Resultat scheint sich auf zweierlei Art erklären zu lassen; entweder kann man annehmen, es sublimirt sich zuerst

freier Schwefel, dann ein Schwefelsalz von Arsenik und Blei, freies Arsenik, und es bleibt reines Blei als Regulus zurück; oder es entweicht im Anfange ein stärker geschwefeltes Schwefelarsenik, als das vor dem Schwefelsalz sich bildende Operment, und der Rückstand wäre dann metallisches Blei.

Wir werden die erste dieser Hypothesen annehmen, da sie mit der Erfahrung mehr übereinstimmt, dass das Schwefelarsenik durch das Blei entschwefelt wird.

Setzt man die ursprüngliche Mischung der Schwefelmetalle gleich

12 Pb + 12 As + 48 S,

so hat man folgende Umwandlung:

$$\underset{\text{Verdampfung}}{[(4\,S) + (11\,Pb\,S_2 + 11\,As\,S_2)]} + \underset{\text{Regulus}}{(As)} + (Pb).$$

Es ist nemlich:

Verdampfung	4 S	=	8,04 : 12 =	0,66		
	11 Pb S_2	=	329,01 : 12 =	27,42	41,18	43,33,
	11 As S_3	=	147,73 : 12 =	12,31		
Regulus	As	=	9,41 : 12 =	0,79		
	Pb	=	25,89 : 12 =	2,15	2,15	

wo die Zahlen 2,15 und 41,18 zu wenig von 2,72 und 40,61 abweichen, um das durch die Berechnung aufgestellte Resultat ungültig zu machen, besonders wenn man erwägt, dass der Regulus 2,72 nicht vollkommen geschmeidig war, und dass folglich die Temperatur nicht hinreichend gewesen, um alle Spuren von Arsenik auszutreiben.

Eine mehr als die doppelte Quantität Realgar bewirkt keine stärkere Verdampfung des Bleies; so gaben

Schwefelblei	30,00	60,00,
Schwefelarsenik	30,00	

einen noch weniger geschmeidigen Regulus, als im vorhergehenden Falle; er wog also auch etwas mehr, nemlich $\frac{gr}{3,00}$. Diese Vermehrung des Gewichts rührt blos von einem Mangel an Hitze her, vermöge dessen sich nicht alles Arsenik sublimiren konnte.

Schwefelblei und Schwefelquecksilber.

Das Schwefelquecksilber verdampft eben so leicht, als das Schwefelarsenik, seine Verwandtschaften sind aber viel weni-

ger energisch; auch hinterlässt es mehr Blei im Regulus; so gaben

Schwefelquecksilber	$Hg\,S_2$	29,33	59,24
Schwefelblei	$Pb\,S_2$	29,91	

einen sehr geschmeidigen, mit einer ganz unbedeutenden Menge Stein überdeckten Regulus von 6,56.
Die Verdampfung beträgt 52,68.

Die Formel der Mischung $12\,Pb\,S_2 + Hg\,S_2$ wird also in diesem Falle

Regulus. Verdampfung.

$$(3\,Pb) + [(3\,Hg) + (9\,Hg\,S_2 + 9\,Pb\,S_2) + (12\,S)]$$

wenn man nicht annehmen will, wie Berthier in seinen Untersuchungen über die Reaktionen des Bleioxyds und der metallischen Sulfate (Annal. des Mines, T. II. p. 388), dass sich, bei gehöriger Temperatur ein höheres Schwefelquecksilber als der Zinnober $Hg\,S_2$ bilden könne, dessen Zusammensetzung in diesem Falle $Hg_2\,S_5$ wäre. Gehen wir von der vorhin aufgestellten Formel aus, welche am besten mit den Thatsachen übereinstimmt, so haben wir:

Verdampfung	12 S	=	24,12 : 12 =	2,01		
	9 Pb S_2	=	269,19 : 12 =	22,43	52,76	59,23.
	9 Hg S_2	=	263,97 : 12 =	21,99		
	3 Hg	=	75,93 : 12 =	6,33		
Regulus . .	3 Pb	=	77,67 : 12 =	6,47	6,47	

Bis jetzt haben wir, unter den Metallen, welche weniger schwefelungsfähig sind als das Blei, nur die sehr stark flüchtigen betrachtet, und haben gesehen, dass sie beim Verdampfen metallisches Blei in grösserer oder geringerer Proportion zurücklassen. Besitzen hingegen die Metalle einen gewissen Grad von Feuerbeständigkeit, so ersetzen sie das Blei und bleiben im Steine, oder bestimmen dessen vollständige Verdampfung, wie wir dies sogleich beim Schwefelantimon sehen werden.

Schwefelblei und Schwefelantimon.

Die folgenden Mischungen:

		(1)	(2)	(3)
Schwefelblei	2 At.	59,83	1 At. 29,91	1At. 29,91,
Schwefelantimon	1 At.	22,16	1 At. 22,16	2 At. 44,32,
Gesammtmassen .		81,98	52,07	74,23,
Gaben einen Regulus von		43,30	26,65	38,50,
Verdampfung . .		38,68	25,42	35,73.

Dieses giebt die Formeln:

	Verdampfung.	Stein.	Metalle u. Legierungen.
(1)	$24\,PbS_2 + 12\,SbS_3 =$	$[(54\,S) + (12\,PbS_2)]$	$+ [(3\,PbS_2) + (9\,Pb + 12Sb)]$
(2)	$12\,PbS_2 + 12\,SbS_3 =$	$[(18\,S) + (9\,PbS_2)]$	$+ [(3\,PbS_2 + 6\,SbS_3) + (6Sb)]$
(3)	$12\,PbS_2 + 24\,SbS_3 =$	$[(36S) + (12\,PbS_2)]$	$+ [(12\,SbS_3) + (12Sb)]$

Berechnen wir diese Formeln so erhalten wir:

	(1)	(2)	(3)
Regulus . . .	43,01	26,61	38,28,
Verdampfung .	38,94	25,44	35,94,
Zusammen .	81,95	52,05	74,22.

Sublimationsverluste fanden blos beim Blei und Schwefel Statt; je mehr die ursprüngliche Mischung Blei enthielt, desto beträchtlicher war auch die relative Menge von reducirtem Antimon, wenn nicht ein zu grosser Ueberschuss von Schwefelantimon vorhanden war, welcher sonst die vollständige Verdampfung des Schwefelbleies bewirkt, worauf es sich dann selbst verflüchtigt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Reguli sprechen für die Richtigkeit der gegebenen Formeln: sie waren spröde, weiss, blättrig, jedoch kleinblättriger als das reine Antimon. Da der Stein nicht vom Metalle getrennt war, so bemerkte man eine Ungleichheit in Farbe und Textur derselben, was zeigte, dass sie ein bloses mechanisches Gemenge von metallischem Antimon und Schwefelantimon waren.

In der Formel No. 2. bemerken wir ferner dass der Stein $3\,PbS_2 + 6\,SbS_3 = PbS_2 + 2\,SbS_3$ ein Zinkenit ist, der sich unter Einfluss des Antimons gebildet hat. Daraus darf man aber doch nicht schliessen, dass dieses Mineral eine gewisse Feuerbeständigkeit besitze; denn die dritte Mischung $12\,PbS_2 + 24\,SbS_3 = PbS_2 + 2\,SbS_3$, welche zuerst den Zinkenit bildete, zersetzte sich dermassen, dass alles Blei fortgerissen wurde, und dass nur metallisches Antimon mit einfachem Schwefelantimon oder vielleicht mit basischem Schwefelantimon Sb_2S_3 gemengt, zurückblieb.

Der Annahme, dass die Sublimation blos beim Blei vor sich gegangen sei, stehen einige Schwierigkeiten entgegen. Doch lässt sie sich leicht erklären, wenn man einerseits betrachtet, dass das metallische Antimon feuerbeständiger ist als das Schwefelblei, und andererseits, dass das Schwefelantimon immer Schwefel an das Blei abgiebt, in dem Maasse als letzteres durch die Zusammenwirkung der Hitze und der Kohle Schwefel verliert.

Schwefelblei und Schwefelwismuth.

Das Schwefelwismuth wirkt weniger starkschwefelnd als das Schwefelantimon, obgleich es auch durch metallisches Blei reducirt wird. Auch lässt es sich nicht in demselben Grade als das Antimon reduciren, und da seine Schwefelverbindung übrigens flüchtig ist, so giebt es etwas Metall ab, welches vom Schwefelblei mit fortgerissen wird.

Schwefelwismuth 1 At. . . .	21,76	51,67,
Schwefelblei 1 At. . . .	29,91	
Geben einen Regulus von	37,05,	
Also Verdampfung . . .	14,62.	

Der erhaltene Regulus war wenig geschmeidig, aber an seinem untern Theile bemerkte man ein kleines, vollkommen reines und hämmerbares Kügelchen von Wismuth, welches sich von der übrigen Masse abgeschieden hatte. Der Regulus war im Allgemeinen grau, von krystallinischer Textur, und obgleich er sehr spröde war, liess er sich nicht pülvern. Nach den obigen Angaben lässt sich die Formel der Mischung 12 Bi + 12 Pb 48 S zerlegen in

Metall. Stein. Verdampfung.

$$\left((3\ Bi) + (9\ PbS_2 + 6\ BiS_2)\right) + (3\ PbS_2 + 3\ BiS_2 + 6\ S).$$

Dies giebt in Zahlen:

Regulus	3 Bi	=	4,43	37,73	51,67.
	6 BiS_3	=	10,88		
	9 PbS_2	=	22,44		
Verdampfung	3 PbS_2	=	7,48	13,92	
	3 BiS_3	=	5,44		
	6 S	=	1,00		

Schwefelblei und Schwefelsilber.

Das Schwefelsilber verhält sich ähnlich wie das Schwefelwismuth, indem es sich zum Theil in metallisches Silber reducirt; da aber letzteres feuerbeständig ist, so bleibt es in grösserer Menge im Stein zurück.

Schwefelsilber 1 At.	31,05	60,96,
Schwefelblei 1 At.	29,91	
hinterliessen einen Regulus von	53,50,	
Also Verdampfung	7,46.	

Der erhaltene Regulus hatte Aehnlichkeit mit einem feinblättrigen Bleiglanz, und war von weissen, metallischen Silber-

adern durchzogen, welche ihm eine ausserordentliche Zähigkeit ertheilten.

In diesem Falle wird die Formel $12\ PbS_2 + 12\ AgS_2$:

Metall Stein Verdampfung

$$\left((3\ Ag) + (9\ Ag\ S_2 + 9\ Pb\ S_2)\right) + \left((3\ Pb\ S_2) + (6\ S)\right)$$

und giebt in Zahlen:

Metall	3 Ag = 6,76			
Stein	9 Ag S_2 = 23,28 9 Pb S_2 = 22,44	52,48		
Verdampfung	3 Pb S_2 = 7,48 6 S = 1,00	8,48		60,96.

Der ganze erhaltene Regulus war in der That um 1Gr,02 schwerer als der berechnete; dieser Gewichtsüberschuss lässt sich aber leicht durch die schwierige Sublimation des Bleiglanzes, bei Gegenwart eines fixen Schwefelmetalls, zu welchem er eine gewisse Verwandtschaft zeigt, erklären, da man sie in der Natur immer mit einander verbunden findet.

Nun sind noch diejenigen Schwefelmetalle zu untersuchen, welche durch das Blei nicht zersetzt werden. Wir betrachten also zuerst unserer vorhin aufgestellten Eintheilung gemäss, das

Schwefelblei und Schwefelzinn.

Schwefelzinn Sn S_2 1 At.	18,72	
Schwefelblei Pb S_2 1 At.	29,91	48,63,
Geben einen Regulus von		17,70,
Also Verdampfung		30,93.

Der ganze Rückstand bestand aus zwei, von einander trennbaren Theilen, nämlich: aus einem schwarzen blättrigen Stein und einem Regulus, welcher, da er eine gewisse Menge Stein aufgenommen hatte, die ihn im Bruche schwarz färbte, und sein Gewicht bis auf 10,62 Gr. vermehrte, sich unvollkommen dehnbar zeigte.

Die Formel, welche den erhaltenen Resultaten am besten entspricht, ist $12\ Sn\ S_2 + 12\ Pb\ S_2 =$

Regulus. Stein. Verdampfung.

$$\left((3\ Pb) + (3\ Pb\ S_2 + 3\ Sn\ S_2)\right) + \left((6\ Pb\ S_2 + 9\ Sn\ S_2 + (6S)\right)$$

Dies giebt in Zahlen:

Regulus	3 Pb	=	6,47	6,47		
Stein	3 Pb S_2	=	7,48	12,16	18,63	
	3 Sn S_2	=	4,68			
Verdampfung	6 Pb S_2	=	14,95	30,00	30,00	48,63.
	9 Sn S_2	=	14,05			
	6 S	=	1,00			

In diesem Steine bemerkt man auch wieder das Bestreben des Schwefels, sich gleichmässig zwischen dem Zinn und dem Blei zu vertheilen; ich habe schon in meinen Untersuchungen über die Schwefelmetalle darauf aufmerksam gemacht. Diese Uebereinstimmung zwischen Resultaten, welche bei verschiedenen Temperaturen oder Umständen erhalten worden sind, verdiente, in einer Untersuchung wie die, welche uns jetzt beschäftigt, unsre Aufmerksamkeit zu fesseln, da hier wegen der Unvollkommenheit der angewendeten Hülfsmittel einige Zweifel über die Genauigkeit mehrerer Resultate entstehen könnten. — Etwas Aehnliches findet sich beim Schwefelantimon.

Schwefelblei und Schwefelkupfer.

Das Schwefelkupfer zieht sich weniger in das metallische Blei ein als das Schwefelzinn; auch zeigt es hinsichtlich des geschmeidigen Theiles des Regulus mehr Genauigkeit. Ferner ist es feuerbeständig wie fast alle folgende Schwefelmetalle, wodurch die Resultate insofern modificirt werden, dass nur Blei und Schwefel verdampfen.

Schwefelkupfer	Cu S	1 At.	9,92	39,83,
Schwefelblei	Pb S_2	1 At.	29,91	
hinterliessen einen Regulus aus Stein			30,15	34,80.
Geschmeidiges Blei			4,65	
Also Verdampfung				5,03.

Die Formel 12 Pb S_2 + 12 Cu S ist gleich

Metall. Stein. Verdampfung.

$$\left((2\ Pb) + (12\ Cu\ S + 8\ Pb\ S_2)\right) + \left(2\ Pb\ S_2 + 4\ S\right)$$

und giebt in Zahlen

Metall	2 Pb	=	4,31	4,31	
Stein	12 Cu S	=	9,82	29,86	39,83.
	8 Pb S_2	=	19,94		
Verdampfung	2 Pb S_2	=	4,99	5,65	
	4 S	=	0,66		

Ein stärkerer Zusatz von Schwefelkupfer ändert die Resultate der Verdampfung nicht wesentlich:

Schwefelkupfer	Cu S	30,00		
Schwefelblei	Pb S_2	30,00	60,00	
hinterliessen einen Regulus von			55,20.	
Also Verdampfung			4,80.	
Der geschmeidige Bleiregulus wog			4,45	
Für den Stein bleibt also			50,75	55,20.

Hier war im ersten Falle der Stein sehr bleihaltig, seine Textur dem des Bleiglanzes ähnlich, und er bildete ein kleinblättriges Moiré mit schwarzem Grunde; im zweiten Falle war er strahlig, und die schwarze Farbe des Schwefelkupfers darin vorherrschend.

Schwefelblei und Schwefeleisen.

Das Schwefeleisen zeigt weniger hervorstechende Verwandtschaften als das Schwefelkupfer, und liess deshalb mehr Schwefelblei sich verflüchtigen.

Schwefeleisen Fe S_2 1 At.		10,80		
Schwefelblei Pb S_2 1 At.		23,91	40,71	
hinterliessen einen Regulus von			33,15	
bestehend aus	Metallischem Blei	2,20	33,15.	
	Doppeltem Sulfuret	30,95		
Die Verdampfung beträgt				7,56.

Daher hat man die Formeln:

Metall. Stein. Verdampfung.

$$\Big((Pb) + (12\ Fe\ S_2 + 8\ Pb\ S_2)\Big) + (3\ Pb\ S_2 + 2\ S)$$

Diese geben in Zahlen:

Metall	Pb	= 2,16	2,16	
Stein	12 Fe S_2	= 10,80	30,74	40,70.
	8 Pb S_2	= 19,94		
Verdampfung	3 Pb S_2	= 7,48	7,80	
	2 S	= 0,32		

Derselbe Versuch wurde mit ungefähr der dreifachen Quantität einfachen Schwefeleisens wiederholt, und es zeigte sich eine stärkere Verdampfung des Bleies, auch blieb kein *geschmeidiger* Regulus zurück: wahrscheinlich *war er von dem Steine eingesaugt worden.*

Schwefeleisen	Fe S_2 3 At.	30,00	60,00
Schwefelblei	Pb S_2 1 At.	30,00	
hinterliessen einen Regulus von			48,80.
Also Verdampfung			11,20.

In beiden Fällen bestand der Stein aus einer Verbindung der zwei Schwefelmetalle; die gesammte Verdampfung war aber sehr schwach, sowohl in Bezug auf das Blei, als auf das Schwefelkupfer, ein Beweis, wie sehr energische Verwandtschaften mit einer gewissen Feuerbeständigkeit eines der Schwefelmetalle verbunden, schon für sich die Verdampfung zu mässigen im Stande sind. Wir haben schon andere Beispiele dieser Art bei Schwefelmetallen gesehen, welche sich durch Blei reduciren lassen, und in diesem Sinne muss man die Worte von Wallerius verstehen, wenn er, in Folge einiger zu wenig entwickelter Versuche, sagt (*Elem. Metallurgiae*, p. 164): „Sulphur non volatilisare metalla, sed eadem potius in igne conservare." Dies findet sich aber nicht immer bestätigt, wie wir es im Laufe dieser Versuche gesehen haben.

Schwefelblei und Schwefeleisen in maximo.

Das Schwefeleisen in maximo wirkt nur insofern anders, als der darin enthaltene überschüssige Schwefel das metallische Blei mit fortreisst, nach Art der schwefelnden Schwefelmetalle; der zurückbleibende Stein ist wie beim einfachen Schwefeleisen zusammengesetzt. Denn eine Mischung von

Doppelt Schwefeleisen	Fe S_4 1 At.	14,83	44,74
Schwefelblei	Pb S_2 1 At.	29,91	
hinterliess einen Regulus ohne geschmeidiges Blei von			30,50.
Die Verdampfung beträgt			14,24.

Dieses verwandelt die Formel 12 Fe S_4 + 12 Pb S_2 in folgende Mischung:

Stein. Verdampfung.

$$\left((12\ Fe\ S_2 + 8\ Pb\ S_2)\right) + (4\ Pb\ S_2 + 24\ S)$$

Dies giebt in Zahlen

Stein	12 Fe S_3	=	10,80	30,74	44,73.
	8 Pb S_2	=	19,94		
Verdampfung	4 Pb S_2	=	9,97	13,99	
	24 S	=	4,02		

Schwefelblei und Schwefelbaryum.

Die Verwandtschaften des Schwefelbaryums sind noch geringer, als die des Schwefeleisens; auch lässt ersteres mehr Schwefelblei entweichen, und es bildet sich kein metallisches Blei.

Schwefelsaurer Baryt 1 At.	29,16 enthaltend	$Ba\,S_2$	21,16	51,07
Schwefelblei 1 At.		$Pb\,S_2$	29,91	
hinterliessen einen Regulus von				31,35.
Also Verdampfung				19,72.

Man hat daher die Formel $12\,Ba\,S_2 + 12\,Pb\,S_2 =$

Regulus. Verdampfung.

$(12\,Ba\,S^2 + 4\,Pb\,S^2) + (8\,Pb\,S_2)$,

was in Zahlen beträgt:

Regulus	$12\,Ba\,S_2$	= 21,16	31,13	51,07.
	$4\,Pb\,S_2$	= 9,97		
Verdampfung	$8\,Pb\,S_2$	= 19,94	19,94	

Man könnte hier annehmen, dass der Sauerstoff des schwefelsauren Baryts, beim Einwirken auf den Schwefel des Schwefelmetalls, einen Antheil in schwefelige Säure verwandelt habe; aber bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kohle, wie es hier der Fall ist, findet dies nicht Statt. Auf dieselbe Art verhalten sich Bleioxyd und Schwefelblei, oder schwefelsaures Blei unter einander, welche hier blos die respectiven Antheile von metallischem Blei und Schwefelblei bilden. Um übrigens diese Thatsache zu beweisen, machte ich Schwefelbaryum auf direktem Wege, und nahm

Schwefelbaryum 1 At.	21,16	51,07;	
Schwefelblei 1 At.	29,91		
es blieb ein Regulus von		31,30	
Die Verdampfung ist		19,77.	

Das Resultat ist dem vorigen ganz gleich; in beiden Fällen war der Regulus blasig, von harzartigem Glanze, rothbrauner Farbe, gab ein rothes Pulver, war vollkommen gleichartig und gut geschmolzen.

Schwefelblei und Schwefelzink.

Bei Gegenwart von Schwefelzink wird die Verdampfung noch bedeutender, da dieses Schwefelmetall keine Verwandtschaft zum Schwefelblei besitzt; denn

Blende	1 At.	12,08	41,99
Bleiglanz	1 At.	29,91	
gaben einen Regulus von			18,64.
Daher Verdampfung			23,35.

Ehe ich dieses Resultat beurtheile, muss ich bemerken, dass die angewendete natürliche Blende für sich beim Versuche einen Verlust bis zu 2,86 auf 12,08 Gr. gab, in Folge der Zersetzung, welche sie im ausgefütterten Tiegel erleidet. (Siehe meine Untersuchungen über die Schwefelmetalle.) Ziehen wir diese Quantität von der obigen ab, so haben wir 12,08 — 2,86 = 9,22, und die Mischung wird:

Blende	9,22	39,13
Bleiglanz	29,91	
Regulus		18,64,
Verdampfung		20,49.

Der Regulus bestehet aus der zurückbleibenden Blende	9,22	18,64.
und einem bleihaltigen Gemenge	9,42	

Die letzte Zahl 9,42 nähert sich so sehr der Zahl 9,45, welche beim Zusatze einer schwachen Quantität Schwefel zum Schwefelblei erhalten wurde, dass offenbar in diesem Falle die Blende nur vermöge des, durch die zersetzende Kraft der Kohle frei gewordenen Schwefels gewirkt hat, und dass der Rückstand nur aus Blende, Schwefelblei Pb S und etwas Pb S_2 bestand. Würde demnach die Blende nicht zersetzt, so müsste sie blos wie ein poröser Körper wirken, wie dies unter denselben Umständen Quarzsand thun könnte. Der Regulus zeigte übrigens ganz deutlich, dass keine Verbindung Statt gefunden habe; denn er war wenig gleichförmig, sehr blasig, körnte sich unter dem Messer an verschiedenen Stellen, nahm an andern einen bleiartigen Glanz an, und liess sich dann selbst ausziehen, was das Dasein von geschmeidigen Kügelchen von basischem Schwefelmetall anzeigt. Dieses Resultat bestätigt das, was wir früher über die schwache Verdampfung angegeben haben, welche das metallische Zink in geringen Mengen hervorbringt.

Schwefelblei, Schwefeleisen und Schwefelzink.

Das Schwefeleisen kann als Verbindungsmittel zwischen

den beiden andern Schwefelmetallen dienen, indem es die Bildung eines dreifachen Schwefelmetalls veranlasst:

Blende	1 At.	12,08	93,50,
Schwefeleisen (Fe S_2)	2 At.	21,60	
Schwefelblei	2 At.	59,82	
hinterliessen einen Regulus von			61,27,
Die Verdampfung ist also			32,23.

Letztere besteht aus dem Verluste, welcher beim Schwefelzink und dem, welcher beim Schwefelblei Statt gefunden hat. Meine Untersuchungen über die Schwefelmetalle gaben mir aber für das Schwefelzink, bei Gegenwart von 2 Atomen Schwefeleisen, die Quantität 1,68, welche, von der gesammten Verdampfung abgezogen, für das Blei allein die Zahl 30,55 giebt, oder beinahe 1 Atom Bleiglanz 29,91.

Das zweite Atom Bleiglanz ist in Verbindung mit dem Regulus geblieben. Die Formel der Mischung 24 Pb S_2 + Fe S_2 + 12 Zn S_2 wird also:

Regulus. Verdampfung.
(12 Zn S_2 + 12 Pb S_2 + 24 Fe S_2) + (12 Pb S_2)

Der Stein war übrigens gleichförmig, vollkommen geschmolzen, und war nur an einigen Stellen blasig; er hatte einen halb metallischen Glanz, war von bräunlich-schwarzer Farbe, und enthielt keine Spur von geschmeidigen Theilen.

Die Schlüsse, welche sich aus diesen Untersuchungen ziehen lassen, ergeben sich schon ziemlich durch die blosse Anschauung der Formeln, so dass es nicht nöthig ist, sie aufzuzählen. Obgleich aber zwischen den Versuchen und der Berechnung eine ziemlich merkwürdige Uebereinstimmung Statt findet, so könnte man mir doch den Vorwurf machen, dass ich zu willkührlich verfahren sei, weil durch gewisse Temperatur-Veränderungen mehr oder weniger die erhaltenen Resultate würden modificirt worden sein. Diesem gewichtigen Einwurfe entgegne ich, dass durch die neuen gebildeten Verbindungen gewisse stationäre Punkte erzeugt werden, und dass, um diese zu überwältigen, höhere Kräfte erforderlich gewesen wären. So geben, bei der Destillation, viele Schwefelsalze von Berzelius basische Doppelsulfurete; von den Sauerstoffsalzen giebt das selenigsaure Blei ein ähnliches Beispiel; es siedet in der Weissglühhitze und sublimirt selenige Säure, aber nach

einiger Zeit hält das Sieden inne und ein basisches Salz bleibt zurück. Aehnliche Erscheinungen zeigt das Selenarsenik. So giebt es noch viele Beispiele dieser Art, aber ich glaube, dass die angeführten genügen, um zu beweisen, dass bei meinen Versuchen ein solches Temperaturgleichgewicht Statt gefunden hat.

Uebersicht der Erfahrungen von Descostils über die Verdampfung des Bleiglanzes.

Auch Descostils hat eine Reihe von Versuchen über das Schwefelblei angestellt, um zu zeigen, bis zu welchem Punkte die Verdampfung durch Einströmen von Gasen bewirkt wird. Leider hat er keine numerischen Angaben gegeben, welche wahrscheinlich wichtige Resultate würden gegeben haben. Doch will ich seine Resultate hier kurz wiederholen:

Atmosphärische Luft oder Sauerstoff bewirkte eine reichliche Entwickelung von schwefeliger Säure, von dampfförmigem schwefelsauren Salze, und es hinterblieb ein Bleiregulus, ungefähr halb so schwer, als der angewendete Bleiglanz. Daraus lässt sich abnehmen, dass der Bleiglanz $Pb\,S_2$ sich in

Regulus. Verdampfung.

$$\left(\frac{\dot{P}b}{2}\right) + \left(\frac{\dot{P}b\,\ddot{S}^2}{2} + \frac{\ddot{S}_2}{2}\right)$$

verwandelt habe.

Wasserdampf bewirkt die Verdampfung des Bleiglanzes und es bleibt unzersetztes Schwefelblei, metallisches Blei und Bleioxyd zurück. Es entwickelte sich Wasserstoff und schwefeligsaures Gas; es wurde also ein Theil Wasser zersetzt, obgleich metallisches Blei für sich dies zu thun nicht im Stande ist.

Kohlensaures und schwefeligsaures Gas verflüchtigen nur unzersetztes Schwefelblei, welches sich dann in Krystallen absetzt. Wahrscheinlich wird durch das letztere Gas die Verdampfung vermehrt.

Wasserstoffgas verflüchtigt Schwefelmetall; es bildet sich ferner metallisches Blei und Schwefelwasserstoff. Rose jedoch schreibt diese Einwirkung nicht dem Wasserstoffe zu. Diese Meinungsverschiedenheit der beiden Chemiker kann aber blos in der Verschiedenheit der Temperatur liegen, bei welcher beide gearbeitet haben, denn Descostils macht die Be-

merkung, dass dabei nothwendig die Hitze eine gewisse Intensität besitzen müsse. Es scheint also, dass in diesem Falle das Schwefelmetall eine ähnliche Zersetzung als durch blosses Erhitzen erlitten habe, und dass diese Zersetzung nur durch den Gasstrom begünstigt werde.

Ein Gemenge von Luft und schwefeligsaurem Gas bewirkte einen viel geringern Rückstand von Blei als blosse atmosphärische Luft; überdies bildete sich auch schwefelsaures Salz.

Dies wären also die hauptsächlichsten Resultate von Descostils. Dieser Chemiker schlug ferner vor, wegen des grossen Verlustes, welcher durch Einströmen der Gase beim Ausschmelzen des Bleies bewirkt wird, metallisches Eisen zum Absorbiren des Schwefels anzuwenden, weil dadurch das Erz schnell in metallisches Blei reducirt wird, welches weit weniger flüchtig als die Schwefelverbindung ist, und weil man dann Gasströmungen, welche Metall mit fortreissen, vermeidet. In meinen Untersuchungen über die Schwefelmetalle habe ich dieses neue Verfahren des Ausschmelzens mit metallischem Eisen schon einigermassen untersucht. In einer spätern Abhandlung werde ich die Mittel auseinandersetzen, welche dem Metallurgen zu Gebote stehen, um das Ziel zu erreichen, nach welchem Descostils strebte, ohne nöthig zu haben, zur kostspieligen Anwendung des Eisens seine Zuflucht zu nehmen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Auszug aus dem Programm der Holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1834.*

Die Societät hat ihre 82ste Jahressitzung am 18. Mai gehalten. Sie hat der goldenen Medaille würdig erachtet:

1) Eine holländische Denkschrift über Arago's Versuche, aus welchen hervorgeht, dass einige Körper, wenn sie in rasche Bewegung versetzt werden, einen sehr bemerkbaren Einfluss auf den Magnet ausüben, von W. A. Enschede zu Harlem, Math. et Phil. Cand.

2) Eine deutsche Denkschrift über die innere Temperatur der Erde, von G. Bischoff, Prof. der Chem. und Technol. zu Bonn.

3) Eine holländische Denkschrift über das häufige Erscheinen der sogenannten modificirten Pocken bei früherhin Vaccinirten, von C. H. Smeets, Dr. der Medizin zu Haag.

4) Eine holländische Denkschrift über die bei den Blättern verschiedener Pflanzen beobachteten Bewegungen, von M. Dassen, Candidat der Medizin zu Gröningen.

Die Societät hat für gut gehalten, folgende zehn Fragen zu wiederholen zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1836.

I. „Was hat die Erfahrung bis jetzt gelehrt in Betreff des Einflusses der verschiedenen Klimate und der verschiedenen Lebensweisen auf Erzeugung, Verschlimmerung, Erleichterung und Verhütung der Gicht (Podagra)? In wie weit ist es gelungen, die wahre Natur dieser Krankheit besser zu erkennen? Und welchen Nutzen kann man daraus für die me-

dizinische Praxis ziehen, um die Gichtanfälle zu verhüten, zu vermindern, oder, wenn sie vorhanden, sie erträglicher zu machen und auf die beste Weise zu behandeln?"

Man wünscht, dass in der Antwort auf diese Frage lediglich Wohlerwiesenes zusammengestellt werde, und dass man die Schriften, aus denen die Beobachtungen entlehnt werden, genau citire.

II. „Welches ist der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse in Betreff der Fortpflanzung der Fische von verschiedenen Ordnungen? Lassen aus dem, was man davon weiss, nützliche Lehren für den Fischfang sich ableiten?"

III. „Besitzen die Vegetabilien eine eigenthümliche, von der des Mediums, in welchem sie sich befinden, verschiedene Wärme? Ist diese verschieden in den verschiedenen Theilen der Pflanze? Was ist die Ursache derselben? Wovon entsteht die Wärme, welche man im Momente des Aufblühens einiger Blumen, wie deren des Arum, wahrgenommen hat? Darf man diese eigenthümliche Wärme, allein oder theilweise, als die Ursache betrachten, vermöge deren viele Pflanzen eine ziemlich strenge Kälte ohne Schaden ertragen können, während andere in hohen Temperaturen oder neben warmen Quellen wachsen und ausdauern, und bewahren sich diese letzteren unter solchen Umständen eine minder hohe Temperatur? Kann man von diesen Kenntnissen Anwendung machen auf die Kultur der Pflanzen?"

Man sehe von Halder, *über die Temperatur der Vegetabilien.* Tübingen 1826, und *Bory de St. Vincent, sur la chaleur de Végétaux.* Journ. de Phys. T. LIX. S. 280. H. R. Göppert, *über die Wärme-Entwickelung der Pflanzen.* Breslau 1830.

IV. „Was lehrt die Erfahrung hinsichtlich der Erzeugung neuer Arten und Varietäten von Pflanzen durch die künstliche Befruchtung der Blumen durch den Pollen anderer? Und welche Nutz- oder Zier-Pflanzen lassen sich in dieser Weise erzeugen oder vervielfältigen?"

Die Societät wünscht, dass diese Frage durch neue Versuche erläutert werde.

V. „Was weiss man von der Ursache der Bildung der sandigen Dünen, welche sich an verschiedenen Orten der Seeküste Europa's am Rande des atlandischen Oceans und des Nordmeers erheben und einen Theil von Holland beschirmen?

Was weiss man, oder was lässt sich mit Grund vermuthen in Betreff der Zeit, zu welcher diese Dünen sich gebildet haben, in Beziehung zu den übrigen geologischen Formationen? Worin weicht ihr gegenwärtiger Zustand ab von ihrem ehemaligen? — Welche Belehrung kann man aus der Geschichte des Landes ziehen in Betreff der Ursache ihres Fehlens an mehreren Orten der Küste des Nordmeers, unter andern zwischen Petten und Kamperduin?"

VI. „Wie ist die Natur der in der Agrikultur sogenannten *sauren* Bodenarten beschaffen? — Wie sind diese zusammengesetzt? — Welche Veränderungen erleiden sie durch die Arbeiten, die deren Verbesserung bezwecken, sowohl durch Zusatz anderer Substanzen, als durch die Kultur gewisser Vegetabilien?"

VII. „Was weiss man durch die Erfahrung von der nährenden Kraft mehrerer zum Viehfutter verwandten Vegetabilien, als des Klees, des Sparks, der Esparsette, der Luzerne, der Wicken, Linsen, Möhren, Runkelrüben und Erdäpfel, sämmtlich verglichen mit den gewöhnlichen Futterkräutern und dem Heu? — Lässt sich der Unterschied dieser Futterarten und ihr Einfluss auf die Viehmast (engrais des bestiaux) und auf die Menge und Beschaffenheit der Milchprodukte durch die chemische Kenntniss der Zusammensetzung und der constituirenden Grundstoffe dieser Pflanzen bestimmen, und was sind diese für Grundstoffe? — Welche Pflanzen sind dem Ergebniss einer solchen Prüfung zu Folge, die nährendsten?"

VIII. „Obgleich die Wirksamkeit der Räucherungen vermittelst des *Chlors*, der *Kalk*- und *Natron-Chlorüre (Chlorite)*, der gasförmigen *Salpeter*- und *Salzsäure* zur Desinfection der Luft, indem sie die materiellen Ursachen der Contagion zersetzen, ziemlich gründlich durch die Thatsachen erwiesen schien, welche man unter anderen in der Denkschrift des Herrn Dr. Stipriaan Luïscius (*Natuurk. Verhandel. van de Holl. Maatschappy der Wetensch.* T. XIII. S. 7) auseinandergesetzt findet, so scheint doch nichts desto weniger die Meinung einiger ausgezeichneter, sowohl deutscher, als englischer Aerzte über die Wirkungslosigkeit dieser Räucherungen anzufangen bei einigen Personen das Uebergewicht zu gewinnen, um so mehr als dieses Mittel ungenügend geschienen hat

zur Hemmung der Fortschritte der *Cholera*. Die Societät fragt in Folge dessen: „Ob ausreichende Gründe vorhanden seien, die Wirksamkeit dieser Räucherungen zur Hemmung der Fortschritte der verschiedenen contagiosen Krankheiten in Zweifel zu ziehen; oder ob diese Wirksamkeit so gründlich erwiesen sei, dass man noch heutigen Tages dieser Räucherungen sich bedienen könne, um die Luft in den Krankensälen und in andern bewohnten Räumen zu desinficiren, ohne der so nöthigen Luftventilation Abbruch und der Gesundheit der Kranken, insbesondere der Brustkranken, Schaden zu thun? Welche Räucherungen verdienen endlich den verschiedenen Umständen gemäss den Vorzug?“

IX. „Herr W. Henry, ausgezeichneter Chemiker zu Manchester, hat unlängst sehr interessante Versuche veröffentlicht über das Vermögen mässig erhöheter Temperaturen, die Eigenthümlichkeit gewisser contagioser Stoffe, und insbesondere die Eigenschaft des Kuhpocken- und des Scharlachfieber-Giftes, diese Krankheiten bei gesunden Individuen hervorzubringen, zu vernichten. Diese Versuche verdienen sorgfältig wiederholt und vermehrt zu werden, um sichere praktische Folgerungen daraus ziehen zu können. Die Societät verlangt dem zu Folge, „eine Denkschrift, welche auf mit möglichster Sorgfalt von dem Verfasser selbst angestellte Versuche über das Vermögen der Wärme, die Kraft contagioser Materien, anderen gesunden Personen sich mitzutheilen, zu vernichten, und über die Art, wie man sich dieses Vermögens zur Desinfection verdächtiger Sachen, ohne Beschädigung derselben, bedienen kann, sich gründet.“

Philos. Magaz. 1831. Nov. S. 363–369. — Erdmann's Journ. für techn. u. ökonom. Chemie. Vol. XIII. Heft I. S. 10.

X. „Da man seit langer Zeit eine grosse Verschiedenheit der Dauer des vegetabilischen Lebens in den Samenkörnern der Pflanzen, von denen die meisten nicht länger als ein Jahr hindurch keimungsfähig sind, während andere diese Fähigkeit mehrere Jahre lang behalten, wahrgenommen hat, so verlangt die Societät „eine Abhandlung, welche alles auseinandersetzt, was die Erfahrung in Betreff der Conservation des vegetabilischen Lebens in den Samen und in den Pflanzen unter verschiedenen Umständen gelehrt hat, und welche nachher lehrt, was zu thun oder zu versuchen sei, um das vegetabi-

lische Leben in verschiedenen Saamenkörnern und in anderen Pflanzentheilen länger zu erhalten, vorzüglich mit Hinsicht auf solche Pflanzen, von denen man eine nützliche Anwendung machen kann."

XI. Da durch die Erfahrung bewiesen zu sein scheint, dass die Unterschiede zwischen den aus Saamenkörnern, Früchten und andern vegetabilischen Substanzen bereiteten weinigen und geistigen Getränken, namentlich in Bezug auf ihre berauschende Eigenschaft, nicht einzig und allein von der in diesen Flüssigkeiten enthaltenen Alkoholmenge abhängt, sondern auch von einem flüchtigen oder wesentlichen scharfen Oele, welches darin vorhanden ist, so wird gefragt: „Welche geistige Flüssigkeiten enthalten die grösste Menge eines solchen wesentlichen Oeles? — In welcher Weise ist dieses davon zu trennen? — Bietet es einige Verschiedenheit dar, wenn es von verschiedenen Vegetabilien erhalten worden? — Welche Eigenschaften besitzt es und wie ist dessen Wirkung auf den menschlichen Körper beschaffen? — In wie ferne kann es den geistigen Flüssigkeiten schädliche Eigenschaften mittheilen und in welcher Weise können sie verbessert werden?"

Siehe: Hensmanns, *Mem. de l'Acad. de Bruxelles*, 1822. Belletier, *Journ. de Chim. med.* 1825. Févr. 76. 1826. S. 81. Bertillon und Guietan, ebend. 1825. Févr. 78. Aubergier, *Ann. de Chim. et de Phys.* XVI. 210. Korte, Schweigger's Journ. I. 274.

Die Societät hat dieses Jahr folgende elf Fragen vorgeschlagen zur Beantwortung

vor dem 1sten Januar 1836.

I. „Wie bildet sich das Holz? Entsteht es unmittelbar aus dem Safte oder aus dem Cambium unter der Rinde, oder wird es vielmehr durch die Gefässe gebildet, welche aus den Knospen und Blättern herabsteigen, wie die Beobachtungen von Du Petit Thouars und von Buzareignes zu beweisen scheinen? Welche Nutzanwendung lässt sich aus der genauen Kenntniss der Bildung des Holzes in Hinsicht auf die Cultur der Nutzhölzer ziehen?"

Man sehe Du Petit Thouars, *Essai sur la végétation considerée dans la développement des bourgeons.* Paris 1809. 8. — Buzareignes in den *Ann. des Sciences naturelles* Vol. XIII.

II. „Welche Natur und Zusammensetzung besitzen die detonirenden Substanzen, die man in der Chemie mit dem Namen der *Fulminate* (knallsauren Salze) bezeichnet? Kann man eine eigenthümliche Säure, die *Knallsäure*, daraus abscheiden und durch welches Verfahren? Wie kann man die heftige Verpuffung dieser Substanzen erklären; und kann eine so bedeutende, von einer sehr kleinen Menge dieser Substanzen erzeugte Wirkung so ohne Gefahr geleitet und angewandt werden, dass man einen nützlichen Gebrauch davon machen kann?“

Man sehe die Versuche der Herren Gay-Lussac, Liebig, Serullas, Kühn, Davy u. s. w. in den *Ann. de Chim. et de Phys.* XXV. 285. XLII. 183. Berzelius, Jahresbericht XII.

III. „Welchen Ursprung hat der Stickstoff in den animalischen Substanzen? Kommt er von den Nahrungsmitteln her, oder wird er durch die Respiration aus der *Luft* geschöpft, oder wird er wohl gar aus andern Elementen unter dem Einflusse der vitalen Kräfte erzeugt? In welchem Zustand ist er darin enthalten, in organischer oder anorganischer Zusammensetzung?“

Die Societät wünscht, dass diese Frage durch neue Versuche aufgeklärt werde.

Siehe Macaire und Marcet, *Ann. de Chim. et de Phys.* LI. 371. Lassaigne und Yvart in derselben Zeitschrift LIII. 421.

IV. Da die Aufmerksamkeit der Chemiker seit Kurzem neuerdings auf die plötzliche Veränderung geleitet worden, welche das Mehl, namentlich das der Saamenkörner während des Keimens, des Wachsens und während der Gährung erleidet, und da die in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen, erwarten lassen, dass man durch fortgesetzte Untersuchungen dahin gelangen werde, die Erscheinungen und die Produkte der Vegetation und der thierischen Verdauung besser kennen zu lernen, so wird gefragt: „Worin besteht die Bildung der zuckerigen Materie und der anderen Veränderungen des vegetabilischen Mehls, die beim Malzen, beim Keimen, in der Gährung und unter andern Umständen erzeugt werden? Darf man diese Umbildung eben so wie die, welche man in den stärkmehlartigen Substanzen, z. B. in der Kartoffelstärke, durch Zusatz einer geringen Menge Ferment erregt, der Thätigkeit eines eigenthümlichen Stoffes, den man so eben *Diastase* genannt hat,

zuschreiben? Welche Natur besitzt dieser Stoff, und wie kann man ihn abscheiden und reinigen? Welche Vortheile könnte man aus diesen Untersuchungen hinsichtlich der Bereitung des Zuckers, des Branntweins und der andern Produkte mehliger Substanzen ziehen? Kann man durch die Thätigkeit einer ähnlichen Materie die plötzliche Umbildung erklären, welche die Nahrungsmittel bei der Verdauung der Thiere erleiden?"

Man sehe die Denkschrift von Payen und Persoz, in den Ann. de Phys. et de Chim. LIII. 73.

V. In Berücksichtigung dessen, dass Metamorphose und Oekonomie einer grossen Anzahl von Insekten noch unbekannt sind, und dass zu wünschen ist, unsere Kenntnisse möchten in dieser Beziehung weiter vorgerückt werden, insonderheit hinsichtlich der schädlichen Thiere dieser Klasse, um die besten Mittel zur Beschränkung ihrer Vermehrung daraus abzuleiten, wünscht die Societät: „1) Eine durch Figuren erläuterte Auseinandersetzung der Metamorphose einer Anzahl von mindestens 50 Insekten-Arten aus der Familie der Coleopteren, von denen die meisten, oder soviel als möglich, in Holland einheimisch sein müssen, und deren Metamorphose und Oekonomie noch nicht bekannt oder noch nicht beschrieben waren. — 2) Eine methodische Eintheilung der Coleopteren, mit Zugrundelegung der Metamorphose und der Struktur der Larven und Puppen. — 3) Eine auf die Kenntniss der Metamorphose basirte Belehrung, über die geeignetsten Mittel, einer zu grossen Vermehrung dieser schädlichen Insekten zu begegnen."

VI. Da der Professor Brunner zu Bern eine neue Methode für die Zerlegung der atmosphärischen Luft vorgeschlagen hat, eine Methode, welche die Anwendung eines viel grösseren Luftvolums, als die gewöhnlichen Verfahrungsweisen, gestattet und folglich sicherere Ergebnisse liefern kann, weil sie, indem man bestimmte Luftmengen durch mit geeigneten Reagentien angefüllte Glasröhren hindurchstreichen lässt, nicht allein dazu dient, die relative Menge des Stickstoffs und Sauerstoffs anzuzeigen, sondern auch die übrigen Mischungstheile derselben, als Wasser, Kohlensäure, Salzsäure u. s. w. genau zu wägen und zu erkennen, so schlägt die Societät folgende Frage vor: „In wiefern ist die Analyse der Luft durch die eben bezeichnete Methode vervollkommnet worden? Welche

Vervollkommnung kann dem erforderlichen Apparate noch gegeben werden, um jede nöthig erachtete Luftmenge zerlegen zu können? Welche positive Resultate hat diese Methode geliefert?"

S. *Ann. der Phys.* Bd. 103. S. 1 und ff.

VII. Da Herr Rutter zu Lymington in England eine neue Heitzungsmethode vorgeschlagen hat, die namentlich in der Anwendung von Wasser besteht, welches, mit den Brennmaterialien, als Fischthran, Theer u. a. m. gemischt, in passender Weise auf den Feuerherd geleitet, zersetzt wurde, und Hydrogen, Kohlenstoff und Sauerstoff in den geeignetsten Verhältnissmengen zu liefern im Stande sei, um eine ziemlich grosse und in dem kleinsten Raume leicht zu regierende Hitze hervorzubringen, so verlangt man: „Eine genaue, auf Erfahrung begründete Beschreibung dieser neuen Heitzungsmethode, so wie eine Belehrung über die einfachste Weise, dieselbe zu bewerkstelligen und am passendsten zu verschiedenen Zwecken anzuwenden. Wie gross endlich sind die Unkosten dieser neuen Methode, in Vergleichung mit denen, welche der gewöhnliche Gebrauch der Kohlen, der Braunkohle und des Torfes verursachet?"

Man sehe unter anderen Dinglers *polytechn. Journ.* Bd. I. S. 174 und 253.

VIII. „Wie ist der gegenwärtige Zustand der Kenntnisse in Hinsicht auf die Theorie des Düngers und der Verbesserung unfruchtbarer Bodenarten durch die bei uns oder in anderen Ländern zu diesem Behufe gebräuchlichen Substanzen beschaffen? Welche Vortheile lassen sich für die Vervollkommnung des Ackerbaues in einigen Theilen dieses Königreiches daraus ableiten?"

IX. „Bis zu welchem Grade hat sich die neue Theorie, durch welche Herr Turpin die Vermehrung der Bäume vermittelst der Inokulation und des Pfropfens zu erklären versucht, durch Beobachtungen bestätigt? In wie weit macht sie uns mit dem bekannt, was bei dieser Manier die Bäume zu vervielfältigen vorgeht? und kann sie dazu dienen, diese zu vervollkommnen?"

Man sehe *Mem. sur la greffe*, par Turpin in den *Ann. des sciences natur.* T. XXIV. 280.

X. „Was weiss man von der Geschichte der Zugfische, insbesondere derer, welche zur Nahrung oder zu anderem Gebrauche dienen?“

Man wünscht die befragten Werke mit Genauigkeit angezeigt und durch eine kritische Prüfung den Grad des Glaubens beurtheilt zu sehen, den die benützten Nachrichten verdienen.

XI. „Was hat die Erfahrung in Betreff der Nützlichkeit des kreisförmigen Einschnitts in die Rinde der Bäume, in Ringform, behufs der Vermehrung ihrer Fruchtbarkeit, bewiesen? Bis auf welchen Punkt ist diese Manier, den Ertrag an Früchten zu vermehren, dem gegenwärtigen Zustand der Pflanzenphysiologie gemäss zu erklären, und welche Regeln für die Ausführung dieses Verfahrens, ohne dass die Bäume beschädigt werden, noch dass man Gefahr laufe dieselben zu verlieren, fliessen aus dieser Erklärung?“

S. *Phil. Transactions.* Vol. XI.

Die Societät wiederholt folgende in früheren Jahren vorgeschlagene Fragen zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1835.

I. „Welche Construktion der Leuchtthürme ist die beste bei ihrer Bestimmung, aus weiter Ferne in dunkelen Nächten von den Schiffern gesehen zu werden?“ — Die Societät verlangt, dass alles zusammengestellt und verglichen werde, was in Betreff dieses Gegenstandes in anderen Ländern, besonders in England, Frankreich und Italien ausgeführt und vorgeschlagen worden ist, und dass man folgende Fragen gründlich erörtere: „1) Welches Mittel der Beleuchtung verdient den Vorzug, die sogenannten Argand'schen Lampen — Gas aus Steinkohlen, Oel oder eine andere Substanz — oder durch die Verbindung von Oxygen mit Hydrogen glühend erhaltener Kalk? — 2) Welche Mittel sind die besten, um das Licht in einem oder mehreren Strahlenbüscheln zu vereinigen? Verdienen reihenweis aufgestellte (*à échelons*) Glaslinsen oder andere den Vorzug, oder muss man parabolische Spiegel, oder andere, wählen, oder sollte man wohl gar Linsen und Spiegel mit einander combiniren, und wie muss die Construktion sowohl der Linsen als der Spiegel beschaffen sein? — Und muss 3) das Licht continuirlich und farblos und immer gegen denselben Punkt des Horizontes gerichtet sein, oder sollte es lieber mit einer voll-

ständigen Dunkelheit oder mit einem gefärbten Licht abwechseln, — und durch welchen Mechanismus kann man den Beleuchtungsapparaten die zu dieser Abwechselung erforderlichen Bewegungen ertheilen?"

II. „Wo schreibt sich die erste Kenntniss der medizinischen Eigenschaften mehrerer einfacher Arzneimittel, sowohl thierischer als vegetabilischer oder mineralischer Abkunft, her?"

Man wünscht die Geschichte besonders derjenigen Arzneimittel kennen zu lernen, die als wirklich specifische erkannt worden sind, und deren Ursprung nicht zu alt ist zur Erforschung desselben. Die Quellen, aus welchen man die Geschichte der Entdeckung einiger Heilmittel und der Bestätigung ihrer heilkräftigen Eigenschaften wird schöpfen können, müssen genau citirt werden.

III. „Welche Methode zur Bereitung des vor einigen Jahren in der Rinde einiger Weiden und Pappelarten entdeckten *Salicins* ist die beste? Wie kann dieser Grundstoff in leichtester und mindest kostspieliger Weise ausgezogen und gereinigt werden? Welche Weiden - und Pappelarten liefern die grösste Menge? Welche Kennzeichen und Hülfsmittel zur Erkennung seiner Reinheit giebt es? Und wie ist die Natur der zusammengesetzten Körper beschaffen, die das Salicin mit anderen Substanzen zu bilden im Stande sind?"

IV. Da der Bau der Färberöthe *(Rubia Tinctorum)* und die Krappbereitung von grosser Wichtigkeit für die Industrie einiger Provinzen sind, und da man in Belgien und anderwärts seit Kurzem sich bemüht hat, diesem Färbematerial durch die Zubereitung einen höhern Grad der Vollkommenheit zu verschaffen, und in Frankreich versucht worden ist, den rothfärbenden Grundstoff des Krapps auszuscheiden, um ihn als gereinigten Färbestoff anzuwenden, so wird gefragt: 1) „Wie kann man, sei es durch eine sorgfältigere Kultur der *Rubia Tinctorum*, oder sei es durch eine vervollkommnete Zubereitung des Krapps, dieses Färbematerial verbessern? — Und ist es 2) möglich, den färbenden Grundstoff, das sogenannte *Alizarin*, von den übrigen Bestandtheilen der Pflanze durch eine wenig kostspielige Operation zu trennen? und im bejahenden Falle: wie lässt sich dieses Princip als Färbestoff anwenden?"

V. „Sind die Versuche und Beobachtungen, auf welche Herr Dutrochet eine Erklärung des Aufsteigens und der Bewegung der Säfte in den Pflanzen begründet hat, bei Wieder-

holung und Vervielfachung dieser Versuche völlig bestätigt worden? Könnte man in diesem Falle die Erklärung, welche Herr Dutrochet daraus abgeleitet hat, als wohl begründet ansehen? Kann man diese Erklärung wohl nicht allein auf das Emporsteigen und andere Bewegungen der rohen (non préparés) Säfte der Pflanzen, sondern auch auf die verarbeiteten (préparés) anwenden, die Malpighius *eigenthümliche Säfte* genannt hat, und denen die Physiologen jüngster Zeit den Namen der Lebenssäfte (sucs vitaux) gegeben haben? Bis auf welchen Punkt wird sich diese Theorie des Herrn Dutrochet durch an einigen Pflanzen selbst angestellte Versuche bestätigen lassen?"

VI. Da die Wichtigkeit der chemischen Zerlegung der Vegetabilien in den letzten Jahren, insbesondere durch die Entdeckung mehrerer in den Vegetabilien enthaltenen nützlichen Grundstoffe, hinlänglich erwiesen ist, und das bereits aus diesen Untersuchungen erhaltene Resultat hoffen lässt, dass man bei Verfolgung derselben, zu anderen nicht minder wichtigen Entdeckungen werde geführt werden, so verlangt die Societät: „Eine bündige und klare Belehrung über die chemische Zerlegung der Vegetabilien, so wie die Angabe der geeignetsten Reagentien zur Erkennung der eigenthümlichen Zusammensetzung und der wesentlichsten Grundstoffe der Pflanzen, ohne dass nöthig sei, eine vollständige Analyse derselben zu machen?"

Die Societät wünscht zu gleicher Zeit, dass man zu bestimmen versuche, in wie weit eine solche chemische Prüfung dazu dienen könne, die natürlichen Familien der Pflanzen durch Beziehung auf ihre mit der materiellen Zusammensetzung verglichene Struktur besser zu definiren.

VII. „Wie ist der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse von den Höhlen in den Kalkgebirgen beschaffen, von denen seit Anfange dieses Jahrhunderts eine so grosse Anzahl untersucht worden ist, vorzüglich um zu sehen, welche Gebeine vormals existirender Thiere sich in grösserer oder geringerer Menge darin aufgehäuft finden und von welcher Art die Lagerung derselben sei? Lassen sich in diesen Höhlen selbst, oder in der Lagerung der Gebeine, Zeichen auffinden, aus denen man herleiten könnte, welchen Umständen es zuzuschreiben sei, dass die Gebeine einiger Säugethiere sich in so grosser Menge in einigen Höhlen aufgehäuft finden?"

Als Antwort auf diese Frage wird eine Aufzählung aller Höhlen in Kalkbergen, welche bis dahin untersucht sind, gewünscht, man möge fossile Knochen darin gefunden haben oder nicht; wie auch eine Beschreibung der verschiedenen Knochen, welche sich darinnen vorfinden, und worin deren Lagerung in den verschiedenen Höhlen sich unterscheide, und alles dessen, was ausserdem noch in Betreff derselben beobachtet worden sein möchte. — Auch wird eine Beschreibung der verschiedenen Schichten des Erdreichs in diesen Höhlen gewünscht.

VIII. „Was weiss man gegenwärtig hinsichtlich der menschlichen Ueberreste, die man in fossilem Zustande findet? Müssen die menschlichen Gebeine, die man an einigen Orten, theils in Felslagern, theils in einem beweglichen Erdreich, mit anderen Knochen von untergegangenen Thierarten gemengt, angetroffen hat, mit diesen letztern in dieselbe geologische Epoche gestellt werden, oder gehören sie wohl einer spätern Zeit an?“

Die Antwort auf diese Frage muss enthalten: die Nachrichten, Beschreibungen und genauen Vergleichungen aller Umstände, welche sich auf den Gegenstand dieser Frage beziehen und in mehrern Ländern beobachtet worden sind; und wenn sich ausreichend erweisen sollte, dass diese menschlichen Ueberreste aus einer späteren Zeit stammen, so würde zu bestimmen sein, ob man in diesem Falle mit Fug annehmen könne, dass diese Gebeine übrigens auch eben so wenig zwischen den fossilen Knochen anderer untergegangener Thierarten vorkommen; oder ob das Urtheil darüber etwa noch so lange suspendirt bleiben müsse, bis fernere, in mehreren Gegenden der Erde anzustellende Nachforschungen einen grössern Reichthum von Materialien und mehr Aufklärungen über diese Materie verschafft haben werden.

IX. „Welche geologische Lagerung findet man in den Niederlanden in Betreff der Schichten vegetabilischer Ueberreste verschiedener Arten, sowohl derjenigen, welche in mehreren Provinzen die verschiedenen Torfmoore bilden, als derjenigen, welche man an den Ufern wahrnimmt und *bancs de darry* nennt? Von welcher Art sind die organischen Reste, aus welchen die Masse derselben besteht, und diejenigen, welche sie einschliessen? Können die Lagerung selbst, oder die Natur der Torfarten, mit ihrer Lagerung verglichen, oder die organischen Reste etwa, die darin enthalten sind, uns zur Erkennung der geologischen Epoche führen, der die Ablagerung dieser vegetabilischen Stoffe angehört?“

X. „Bis auf welchen Punkt ist man gegenwärtig vorge-

rückt in der Kenntniss des Umlaufes der Säfte *(sève)* in den Zellen des zelligen Gewebes, die seit wenigen Jahren in einigen Pflanzen entdeckt worden ist? Welche Pflanzen sind es, in denen man mit Hülfe eines guten Mikroskops diese Cirkulation deutlich sehen kann, und was ist bis jetzt in dieser Beziehung wahrgenommen worden? In wie weit lässt sich diese Cirkulation in den Zellen einiger Pflanzen wohlerwiesen betrachten? Ist in Hinsicht auf diese Cirkulation in den Zellen etwas wahrzunehmen, was auf die Vermuthung leiten könnte, welcher Ursache dieselbe zuzuschreiben sein dürfte?"

Man wünscht, dass der Antwort eine Geschichte der Entdeckung und ihrer Bestätigung beigefügt werden möge.

XI. „Welche medizinischen Eigenschaften besitzt der vegetabilische Grundstoff, den man *Salicin* genannt hat? Was haben diese gemein mit denen des *Chinins* oder des *Cinchonins*? In welchen Fällen kann das *Salicin* an und für sich, oder etwa in Verbindung mit anderen Substanzen, die Stelle des *Chinins* oder des *Cinchonins* vertreten? Und was hat die Erfahrung in Betreff dessen gelehrt, ob es besser sei, dasselbe allein oder in Verbindung mit anderen Substanzen zu verabreichen?"

Die Societät wünscht, dass die Antwort auf diese Frage durch Beobachtungen bestätigt werde, die am Krankenbette selbst gemacht worden sind.

XII. „Welches ist das wirksame Princip der narkotischen Pflanzen, insbesondere derer aus der natürlichen Familie der *Solaneen*? Lässt es sich daraus abscheiden und von den anderen constituirenden Grundstoffen trennen? Welche Eigenschaften besitzt es und worin besteht die Verschiedenheit desselben in den verschiedenen Pflanzenarten? In welchen Pflanzentheilen ist es vorzugsweise enthalten? Was hat man bei der medizinischen Anwendung dieser Pflanzen zu beobachten, namentlich in Hinsicht auf Zubereitung und Form, in denen man sie verabreichen muss?"

Man sehe die neuesten Versuche über die *Belladonna* und *das Bilsenkraut* von R. Brandes, Geiger und Hesse in den *Ann. der Pharmacie* herausgegeben von Brandes, Liebig und Geiger Bd. I. und V.

XIII. „Welche Veränderungen erleidet das Wasser bei der Vegetation? Ist es nur das *Vehikel* des nährenden Stoffs,

oder wird es wohl in seine Elemente dabei zersetzt? Welche Beobachtungen und Versuche beweisen das Eine oder das Andere auf unbestreitbare Weise, und was lässt sich zur Aufklärung des Wachsthums und der Ernährung der Vegetabilien daraus ableiten?"

XIV. Das Sehen wird bisweilen durch Kügelchen afficirt, welche sich in einer der Flüssigkeiten des Auges entwickeln; diese Kügelchen zeigen das Streben, sich in langen Linien, schnuren oder-paternoster-förmig, zu vereinigen und treten zwischen die Netzhaut und die äusseren Gegenstände. Ferner weiss man, dass organisirte Körper in dem Augapfel mehrerer Wirbelthiere, insbesondere der Fische angetroffen werden, und dass mehrere dieser Körper mit willkührlicher Bewegung begabt sind, was beweist, dass dieselben mit Fug unter die *Entozoa* eingereihet werden. Die Societät verlangt: „Dass man untersuche, ob zwischen diesen beiden Klassen von Körpern einige Aehnlichkeit Statt finde; dass man so viel als möglich alles prüfe, was diese beiden Fälle charakterisirt, und dass man endlich durch Vereinigung seiner eigenen Untersuchungen mit dem, was von Anderen beobachtet worden ist, die Entwicklung und die Natur dieser beiden Klassen von Körpern kennen lehre, so wie diejenigen Theile des Auges, welche als Sitz dieser Körperchen und jener Thiere betrachtet werden müssen."

XV. Da der Gebrauch des Schwefels bei der Bereitung verschiedener Weinsorten unvermeidlich zu sein scheint, während der Zeitpunkt der Anwendung sehr ungewiss ist, so fragt die Societät: „In wie fern ist der Schwefel nöthig zur Zubereitung der Weine verschiedenen Alters und Ursprungs? — Welche Erscheinungen bieten diese Weine dar bei ihrer Behandlung mit Schwefel? — Welche Produkte scheiden und bilden sich bei diesem Verfahren? — Wie lassen sich diese Erscheinungen durch chemische Grundlehren erklären? — Welche praktischen Resultate können aus diesen Untersuchungen hervorgehen, die geeignet wären, bei der Zubereitung der Weine mit Schwefel, sowohl in Hinsicht auf den Zeitpunkt seiner Anwendung, als auf die Quantität, welche angewandt werden muss, zur Richtschnur zu dienen?"

XVI. Die homöopathische Lehre hat, obwohl seit langer Zeit bekannt, im Allgemeinen jedoch nur wenig Fortschritte

gemacht. Indess ist die Behandlungsweise seit einigen Jahren in Deutschland etwas mehr in Schwung gekommen; und, wenn gleich von einer grossen Anzahl praktischer Aerzte verworfen, ist sie doch von vielen anderen aller Aufmerksamkeit würdig erachtet worden. Die Societät fragt: „Wie ist der gegenwärtige Zustand der Homöopathie beschaffen? — Welche positive Resultate, allgemeine sowohl als besondere, hat sie bereits in verschiedenen Krankheiten geliefert? — Welche Folgen von dieser Heilmethode hat man vorauszusehen Grund? — Ist es wahrscheinlich, dass sie dahin gelangen werde, eines Tages würdig erachtet zu werden, dass man sie ganz oder theilweise befolge, indem jede andere bis dahin geltende Heilmanier bei Seite gesetzt wird?"

XVII. „In wie weit kennt man gegenwärtig die Eigenschaft einiger Pflanzen, vermöge welcher der, von den Wurzeln im Frühjahr absorbirte, Saft (sève) mit einer scheinbar unwiderstehlichen Kraft emporgetrieben wird, wie durch die von Herrn Hales in England mit dem Weinstock angestellten Versuche bewiesen zu sein scheint?" Die Societät wünscht: 1. „dass diese Eigenschaft des Weinstocks von Neuem geprüft werde, indem man lange Glasröhren auf die beschnittenen Aeste eines Weinstocks befestigt und diese mit Quecksilber füllt, um das Uebergewicht der Kraft, welche den Saft des Weinstocks im Frühjahr emporhebt über die Grösse des Quecksilberdruckes nachzuweisen; 2. dass man beobachte, in wie weit die Kraft, welche den Saft in solchem Ueberfluss in den Weinstock treibt, durch den Wechsel der Atmosphäre zu- oder abnehme; 3. in welchen anderen Bäumen eine ähnliche Kraft zu erkennen ist; 4. welche begründete Meinung lässt sich über die Ursache dieser Eigenschaft selbst bilden?"

XVIII. „Welchen Ursprung haben die unorganischen Stoffe in einigen Pflanzen, als die Kieselerde, der Kalk, die alkalischen Salze, das Eisen, der Schwefel u. s. w.? Lässt sich mit Grunde vermuthen, dass diese Stoffe durch die Wurzeln absorbirt werden; oder scheint es, wenigstens in gewissen Fällen, dass eine oder die andere dieser Materien von der Pflanze selbst erzeugt worden sei?"

XIX. „Hat man ausreichende Gründe zur Annahme der Meinung des grossen Naturforschers Cuvier, dass die tiefsten

Meditationen, wie die feinsten Beobachtungen nur bis an das Geheimniss der Präexistenz der Keime reichen?"

Man sehe Cuvier, *le Regne animal distribué d'après son organisation.* Edition de 1829. Vol. I. Introd. p. 17.

XX. „Was weiss man über die wachsende Bewegung des Saftes, die man in einigen Bäumen während des Augustmonats wahrgenommen hat (sève d'Aout)? In welchen Bäumen hat man in diesem Monat eine grössere Bewegung beobachtet? Können die über diese Eigenschaft gemachten Erfahrungen zu sicheren Proceduren leiten, um Baumarten durch Inokulation zu vervielfältigen, die sich schwierig in anderer Weise vermehren lassen?"

Achard, *Biologie der Pflanzen.* S. 63 — 65. — Du Petit Thouars, culture des arbres fruitiers p. 230. — Vaucher, *Mém. de Genève*, Vol. I. p. 1.

XXI. „Welche Kenntniss hat man von der wiedererzeugenden Kraft einiger gegliederter Thiere erlangt? Welche Beispiele davon lassen sich als die schlagendsten hervorheben? Welche andere sind bis jetzt minder beobachtet worden? Welch nützliches Resultat kann man daraus herleiten?"

Eine kurze Auseinandersetzung der Geschichte der Reproduktion der Hörner des gewöhnlichen Hirsches, mit Nachweisung ähnlicher jährlicher Produktionen bei anderen Thieren, muss in der Antwort beim ersten Fragepunkte seine Stelle finden.

XXII. Seit langer Zeit hat man vergeblich nach der Ursache geforscht, welche, zur Zeit des Keimens der Saamenkörner, in welcher Lage sie sich auch befinden mögen, ihren Wurzeln gewöhnlich eine senkrecht absteigende, und den Stängeln eine ähnliche aufsteigende Richtung giebt, während man beim zunehmenden Wachsthume mehrerer Pflanzen verschiedene Richtungen der Wurzeln, Stängel und anderer Pflanzentheile wahrnimmt, welche eine den Pflanzen eigenthümliche Naturkraft anzuzeigen scheinen, wie in den Schlingpflanzen, die zu verfolgen, und so viel als möglich kennen zu lernen, von Nutzen sein könnte. Die Societät verlangt 1. „Eine Abhandlung, welche die schlagendsten, an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Umständen beobachteten, Beispiele dieser Art auseinandersetzt; 2. welche das Ergebniss neuer oder überzeugenderer Versuche enthält, die geeignet sind,

nachzuweisen, welchen bisher angenommenen Ursachen diese Erscheinungen nicht zugeschrieben werden können, und 3. welche durch Deduktion den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft in dieser Hinsicht genau angiebt."

Der Preis für eine recht genügende Antwort auf eine jede dieser Fragen ist eine goldene Medaille von 150 fl. Werth und überdies noch eine Gratifikation von 150 holländischen Gulden, wenn die Antwort derselben würdig erachtet wird. Die Antworten sind, in holländischer, französischer, englischer, lateinischer oder deutscher Sprache, recht leserlich mit italienischen Schriftzügen geschrieben, postfrei mit nach üblicher Weise verschlossenen Zetteln an den Herrn Van Marum, immerwährenden Secretair der Societät, einzusenden.

---

2) *Analyse eines widernatürlich gebildeten Ochsenzahns.*

Vom

Geh. Hofr. und Commandeur Wurzer in Marburg.

Dieser Zahn war im Unterkiefer eines in Eschwege vor 4 Jahren geschlachteten Ochsens gefunden worden. Er bildete eine unförmliche Masse, welche an Grösse und Schwere so viel betragen haben soll, wie 3 normale Ochsen-Backenzähne, und ragte mit einer grossen, glatten, sehr abgeschliffenen Kaufläche aus dem beträchtlich verdickten Alveolarende des Unterkiefers heraus.

Ausser dieser glatten Kaufläche, welche viele abnorme Glasur-Verbindungen zeigte, erschien er nicht in den gewöhnlichen Abtheilungen von Krone, Hals und Wurzel, sondern ungefähr so, als wenn die Masse von 3 normalen Backenzähnen breiartig erweicht (so wohl in den Glasurschichten als in der Knochenmasse), zu einem unförmlichen Gemenge unter einander geknetet und alsdann erhärtet worden wäre. Uebrigens erschien die überall auf Durchschnitten anzutreffende Glasur, eben so wie die Knochenmasse, in der Textur von normaler Festigkeit.

Es dürfte wohl schwer zu erklären sein, wie ein solcher massiver Gegenstand bei fehlender Zahnhöhle — ohne eintretende Gefässe, wovon sich wenigstens keine Spur entdecken liess — eine so normale Textur in der Glasur und Knochenmasse erhalten konnte!

In dem Stückchen, welches ich durch die Güte meines Kollegen und Freundes, Herrn Hofrath Bünger, von der hiesigen Anatomie erhielt, fanden sich (nicht durch die Masse zerstreut, sondern) in einem Theile desselben einige kleine schwarze Haare von etwa ½ Zoll Länge, die etwas steif waren; übrigens ganz das Ansehen hatten, wie Haare, die oft abgeschnitten worden sind.

Bei der chemischen Analyse dieser Zahnmasse fanden sich:

Phosphorsaurer Kalk	—	70,6
Phosphorsaure Talkerde	·	10,1
Kohlensaure Kalkerde	—	9,6
Flusssaurer Kalk	—	1,1
Salzsaures Natron	—	0,5
Durch Wasser ausgezogene animal. Mater.	—	2,1
In Salzsäure unlösliche organische Mater.	—	5,2
Verlust	—	0,8
		200,0.

Die aufgefundenen Haare wurden nun ebenfalls einer chemischen Untersuchung unterworfen, und enthielten — in soweit die sehr kleine Menge derselben zu schliessen erlaubte — dieselben Bestandtheile, wie die Menschenhaare überhaupt.

Mit Salpetersalzsäure bis zu ihrer vollständigen Zersetzung behandelt, zeigten Barytsalze *Schwefelsäure*.

Ein einzelnes Haar mit Natron vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, färbte dasselbe *grün* und zeigte *Mangan* an.

Aus den Haaren, mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, setzte sich, nach dem Filtriren, aus dem erkalteten Alkohol eine Spur von *weissem Oele* in Gestalt kleiner glänzender Blättchen ab. Nach abermaligem Filtriren und gelindem Verdampfen des Alkohols schied sich aus demselben ein Pünktchen *Oel aus, von grünlich-grauer Farbe*.

Das, was der Alkohol nicht aufgelöst hatte, wurde mit Salpetersalzsäure gekocht, und hinterliess ein wenig *Kieselerde*.

Aus dem filtrirten Flüssigen fällte Kali borussicum *Eisen;* nach dessen Entfernung präcipitirte Ammonium *phosphorsauren*

Kalk. Als dieser durch Filtriren geschieden war, bewirkte kleesaures Ammonium noch eine geringe Trübung.

---

3) *Chemisch-technische Notizen,*

von

Dr. L. F. Bley.

Heidelbeerwein.

Die reifen frisch gesammelten Heidelbeeren werden in steinzeuchnen Gefässen, besser Steinmörsern, leicht zerdrückt, der Saft sofort ausgepresst und jedem Pfunde desselben ¼ Pfund Zucker in ¼ Maass Wasser gelöst, ferner ein halber Löffel voll guter Weissbierhefen zugesetzt und in Gährung gebracht. Nach beendigter Gährung wird das Fässchen gut verspundet, mit einem reinen Landwein aufgefüllt, der Wein vorsichtig auf ein neues Weinfass gezogen, und eine neu beginnende Gährung durch etwas Alkohol unterbrochen.

Man erhält einen in dem Haushalte brauchbaren Wein, der sich jedoch nicht gut über ein Jahr lang aufbewahren lässt. Man muss es vermeiden, den Saft lange in Berührung mit den Hülsen und Kernen zu lassen, weil er sonst einen herben, unangenehmen Geschmack annimmt. — Viel besser als dieser Wein hält sich der aus Johannisbeeren und Stachelbeeren dargestellte, der viel geistiger ausfällt und von vortrefflichem Geschmack ist. Ich habe dergleichen mehrjährigen in nicht einmal voll gefüllten Flaschen aufbewahrt, ohne dass er von seiner Güte verloren hätte. Das Verhältniss des Zuckers ist dasselbe wie beim Heidelbeerwein.

Moussirendes Birkenwasser.

Man bringt ein Anker weiches Wasser mit 12 Pfund gutem Hutzucker zum Sieden, schäumt mit Eiweiss ab, bringt die durchgeseihete Flüssigkeit auf ein reines Ankerfass, aus dem man einen Boden genommen hat, lässt dieselbe zur Milchwärme erkalten, setzt 12 Stück von den Kernen befreite Citronen hinzu, oder an deren Statt auch eine halbe Unze rei-

ner Citronensäure mit etwas Zucker, dem man einige Tropfen bestes Citronenöl zugemischt hat, bedeckt mit einem reinen Tuche, setzt 2 Obertassen voll Weissbierhefen zu, schäumt täglich gut ab, zieht die Flüssigkeit nach 5 — 6 Tagen auf ein reines Weinfass, setzt auf einen Anker 10 — 12 Flaschen rothen oder weissen Wein zu, je nachdem man rothes oder weisses Birkenwasser bereiten will, verspundet ganz leise und füllt das Fass fleissig mit etwas gekochtem Zuckerwasser nach. Die Nachgährung lässt man 2 — 3 Wochen dauern, kläret dann mit Hausenblase, zieht auf Flaschen, die man überbindet, verpicht und aufrecht in den Keller stellt; nach 4 — 5 Wochen ist das Getränk moussirend.

Man hat dabei auf recht reine und trockene Fässer und höchst reinliche Behandlung zu sehen, weil sonst das Birkenwasser leicht umschlägt.

Wein von Fliederbeeren

darzustellen ist mir niemals gelungen, weil der Saft von dem herben Geschmacke nicht zu befreien ist und in der Gährung leicht verdirbt.

Wein aus Himbeeren

geht ausserordentlich leicht in die saure Gährung und erhält nicht den Geist, den man daraus erwarten sollte.

Chromgelb.

5 Theile sauren essigsauren Bleioxydes erfordern 1⅓ Theile sauren chromsauren Kalis zur Zersetzung, welche fast 5 Theile eines schön orangefarbenen Chromgelbes liefern. Die rückständige wässrige Lösung lässt sich nach einiger Concentration durch Abdünsten nochmals anwenden.

Platinmohr.

Bei Darstellung dieses Präparats nach Döbereiners Angabe*) ist es nothwendig, nach dem erfolgten Zusatze des Natrons und Zuckers zur Platinchloridlösung, dasselbe im Wasser-

*) Schweiggers Jahrbuch 1831. Heft 11. S. 363.

bade anhaltend eine Weile kochen zu lassen, weil sonst die Abscheidung des Mohres nur sehr langsam und keineswegs vollständig erfolgt.

Der künstliche Arack

nach Schwackes Vorschrift*) geräth recht gut, nimmt aber leicht einen dem Ameisenspiritus ähnlichen Geruch an, was man vermeidet, wenn man die Behandlung der Mischung aus Syrup, Eichenrinde, Wasser und Manganoxyd mit Schwefelsäure nur 1 — 2 Monate dauern lässt, und die Destillation mit Weingeist anstellt, welcher, statt mit Chlorkalk, mittelst Kohle gereinigt ist. — Uebrigens enthält diese geistige Flüssigkeit etwas Ameisensäure.

Bremergrün.

Man hat vorgeschlagen, einen Theil Cyper-Vitriol in 10 Theilen Wasser zu lösen, die Auflösung 48 Stunden lang an die Luft zu stellen und die helle Lauge mit kaustischer Kali oder Natronlauge zu präcipitiren, mit vielem Wasser zu verdünnen und öfters auszuwaschen. Es gelang mir auf diese Weise nicht, ein schönes Blaugrün in reichlicher Menge zu erhalten.

Es wurde ein viel schöneres Präparat erhalten, wenn ich der Auflösung des Vitriols eine kleine Menge verdünnter Salpetersäure zusetzte, sie 8 Tage lang ruhig in der Luft stehen liess, sodann hell abgoss, die trübe Portion filtrirte, mit frischem Kalkwasser versetzte, und nun mit einer hellen Lösung von russischer Pottasche niederschlug; mittelst Gummiwasser wurde dem Präparate mehr Glanz gegeben.

Wienergrün.

Wenn man nach Liebigs Vorschrift**) verfährt, so erhält man aus 4 Theilen Grünspan, 32 Theilen Essig und 3

*) Erdmanns Journal 1831. Nr. 9.

**) Trommsdorffs n. Journ. d. Pharm. VIII. S. 365.

Theilen arseniger Säure 4 Theile Wienergrün, wovon indess das Pfund auf einen Thaler und höher zu stehen kommt.

Berggrün.

Zur Darstellung eines schönen künstlichen Berggrüns hat J. C. Leuchs*) vorgeschlagen, kohlensaures Kupferoxyd, Weinstein, Schüttgelb und Kreide mit einander durch Fällung und Reiben zu vereinigen.

Man erhält nach dieser Methode kein schönes, sondern ein sehr ungleich gefärbtes Berggrün, wovon das Pfund kaum einige Groschen werth ist.

Krystallisirtes essigsaures Kupfer.

Ich habe verschiedene Angaben geprüft, diesen schönen Farbstoff zu bereiten:

a) durch Niederschlagen des schwefelsauren Kupfers mittelst bester Pottasche-Auflösung in Essig und Beförderung zur Krystallisation.

Man erhält von 110 Theilen schwefelsauren Kupfers, welche 80 Theile guter Pottasche erfordern, 72 Theile dest. Grünspan; diese Methode ist langwierig und wenig vortheilhaft, da sie nach jetzigen Preisen höchstens 8 Procent Gewinn abwirft.

b) Durch Fällung des schwefelsauren Kupfers mit Kaliumoxydhydrat oder Natriumoxydhydrat, Auflösen in Essig und Verdampfung zum Krystallisirpunkte erhält man ein sehr schönes Präparat, allein es kommt theurer zu stehen, als der Preis desselben ist.

c) Durch Zersetzung einer schwefelsauren Kupferlösung mittelst essigsauren Kalks erhält man allerdings ein brauchbares essigsaures Kupfer, allein der entstehende schwefelsaure Kalk löset sich im essigsauren Kupfer ziemlich leicht, und es

*) Anleitung zur Bereitung aller Farben. Nürnberg 1825. II. S. 329.

ist schwierig, den Kalkgehalt ganz vom Kupfersalze zu entfernen. Diese Methode gewährt ebenfalls keine sonderlichen Vortheile.

d) Wenn man sich des essigsauren Bleies zur Zersetzung bedient, und beide Solutionen heiss in möglichst geringen Mengen Wasser bereitet und zusammenmischt, so erhält man ein sehr taugliches Präparat von schöner Nüance.

24 Theile schwefelsaures Kupfer erfordern 30 Theile essigsaures Bleioxyd und diese geben 20 Theile essigsauren Kupfers. Diese Methode ist nicht unvortheilhaft, wenn man das schwefelsaure Blei noch zu irgend einem technischen Zwekke benutzen kann.

Es kann z. B. zur Bereitung einer geringen Sorte Chromgelb dienen, da es mit saurem chromsauren Kali eine gelbe Farbe liefert, die aber weder Glanz, noch sonst einige Schönheit besitzt, indess sich doch gut hält, und auch, höchst sorgfältig bereitet, niemals das schöne Ansehn erhält, als das mittelst Bleizucker oder reinem Bleioxyd dargestellte.

Bleichen des Wachses.

Die von Righini empfohlene Methode, das Wachs mittelst Salpetersäure zu bleichen*) habe ich dreimal zu verschiedenen Zeiten versucht, allein nie ein erwünschtes Resultat erhalten, da das Wachs stets eine schmutzig gelbliche Farbe behielt, ausserdem aber auch viel spröder, als zuvor erschien.

---

4) Das Gehirn, aus chemischem und physiologischem Gesichtspunkte betrachtet,

ist der Titel einer der pariser Akademie am 30. Juni d. J. von Herrn I. P. Couërbe überreichten Denkschrift, deren erster Theil von der Anatomie und Organisation des Gehirns handelt. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Hirnmarks

*) s. Erdmanns Journ. für techn. und ökonom. Chemie 1832. Nr. 10. 236.

hat der Verfasser gefunden, dass die weisse Substanz aus kleineren Kügelchen bestehe, als die graue. Dann folgt die chemische Analyse; den Beschluss machen theoretische, aus diesen Versuchen abgeleitete Betrachtungen.

Nach unserm Verfasser enthält das Gehirn:

1) eine weisse Fettsubstanz, die den Namen *Cerebrote* erhalten hat;

2) ein gelbes pulverartiges Fett, *Stearoconote*, von στεαρ Talg und κονις Pulver;

3) ein gelbes elastisches Fett, *Cephalote;*

4) ein röthlich-gelbes Oel, *Elaeëncephol.*

Endlich Phosphor, Schwefel, Osmazom, unorganische Salze und eine enorme Menge von Cholesterin. Alle diese Substanzen hat Herr Couërbe der Akademie vorgelegt.

Bei der vergleichenden Untersuchung von Gehirnen Blödsinniger (d'idiots), Wahnsinniger (de fous) und Gesunder ist Herr Couërbe zu dem sehr bemerkenswerthen und der Aufmerksamkeit der Physiologen würdigen Ergebniss gelangt, dass die Gehirne der Blödsinnigen nur 0,01 bis 0,005 Phosphor enthalten, während im normalen Gehirn 0,02 bis 0,025 vorhanden, und die Gehirne der Wahnsinnigen endlich zwischen 0,03 bis 0,045 Phosphor liefern. (*Journ. de Pharm.* Aug. 1834. S. 480 — 481.)

---

5) *Freiwillig verkohltes Getraide.*

In der Sitzung der pariser Akademie am 7ten Juli 1834 hat Herr Lassaigne die bemerkenswerthe Thatsache mitgetheilt, dass Getraide sich anscheinend verkohlt habe, oder schwarz, zerreiblich und leicht geworden sei, und zugleich einen halb metallischen Glanz, dem des Bleiglanzes ähnlich, angenommen habe. Dieses Getraide war in dem alten Keller eines demolirten Hauses in der Nähe der neuen sogenannten Louis-Philipps-Brücke aufgefunden worden. Bei der chemischen Analyse desselben hat Herr Lassaigne eine grosse Menge Ulminsäure darin gefunden bei gänzlicher Verschwindung des Amidons und Glutens. Er schloss daraus, dass die-

ses Getraide nicht durch Wirkung der Hitze verkohlt sei, sondern eine derjenigen analoge Zersetzung erlitten habe, denen der Torf seine Bildung und das durch langen Aufenthalt in der Feuchtigkeit bei Luft – und Licht – Abschluss zersetzte, oder kohlenartige geschwärzte Holz seine Umwandelung verdankt.

Diese Ansicht des Herrn Lassaigne ist in der folgenden Sitzung von Herrn Julia Fontenelle, mit Berufung auf die Beispiele von mehreren Jahrhunderten hindurch in den Hygäen und Katakomben Egyptens und in den Mumiensärgen (in Folge der Trockenheit) unverändert erhaltenen Cerealien, bestritten worden. Deshalb behauptete er, jenes Getraide möchte wahrscheinlich der Einwirkung des Feuers oder gedämpfter Hitze (chaleur à l'etouffée) unterworfen gewesen sein.

Hingegen stimmt Herr J. J. Virey der Ansicht Lassaigne's bei, mit Berufung auf eine von ihm selbst bereits im Jahre 1816 (im *Journ. de Pharm.* T. II. S. 393 — 394) angemerkte Beobachtung eines in verkohltem Zustand mit metallischem Glanz in einem alten Souterrain, in der Nähe von Langres, aufgefundenen Getraides, bei welcher Gelegenheit Virey bereits dieselbe Ansicht ausgesprochen und diese Umwandelung lediglich von der Deshydrogenation, in Folge des langen vom Luftzutritt abgeschlossenen Aufenthaltes unter der Erde, abgeleitet hatte.

Was in der That der Wirkung einer Verbrennung bei gedämpftem Feuer wesentlich widerspricht, ist der Umstand, dass das von Virey beobachtete Getraide noch mit seinen Bälgen versehen war, und in seinen sehr wohl gebildeten Aehren sich dergestalt erhalten hatte, dass alle äusseren Formen des Halmes mit seinen Längsstreifen, die Höhlungen des Strohes, bis auf die stechenden Gräten der Spelzen, welche die Cariopse oder das Korn umgaben, daran zu erkennen waren. Es wäre beinahe unmöglich, dass so zarte Theile sich vollständig erhalten haben könnten, wenn sie wie in einem wohlverschlossenen Ofen geröstet worden wären.

Herr Virey zieht aus diesen Beobachtungen die Nutz-Anwendung, dass man das Getraide nothwendig austrocknen, und vor Feuchtigkeit schützen müsse, wenn man es in *Silo's* oder in anderen recht trockenen Räumen lange Jahre hindurch

gegen jede Verderbniss verwahren wolle. (*Journ. de Pharm.* Aug. 1834. S. 481 — 482.)

Hieran scheint sich de Saussure's Erfahrung anzureihen, dass durch einen mehrmonatlichen Aufenthalt von Waizen unter Wasser, bei Abschluss der Luft, die Bildung einer schwarzen Substanz eingeleitet wird, die indess erst bei Zerlegung der Körner, wie es scheint, in Folge einer Oxydation durch den erneuerten Luftzutritt, zum Vorscheine kommt, gleichwie aus den farblosen leicht oxydablen Grundstoffen in den Produkten der trockenen Destillation und in einigen Pflanzensäften beim Zutritt der Luft und des Lichtes sich moderartige Substanzen ausscheiden. (Vgl. *N. Jahrb. d. Chemie und Phys.* Bd. IX. S. 192.)

Inhalt des zweiten Bandes
des Journals für praktische Chemie

Erstes Heft.

Heitz- und Verkohlungsapparate. S. 1 — 50.

I. Beschreibung eines Thermostats, von Dr. Fr. Herren. (Hierzu Taf. I. Fig. 1.) S. 1 — 9.

Bestimmt, eine längere Zeit hindurch eine möglichst gleichbleibende Digestionswärme für Versuche im Kleinen zu erzielen 1. Wesentliche Theile 2 und detaillirte, durch Zeichnungen (Taf. I. Fig. 1.) erläuterte Beschreibung 3. Gebrauch und Wirkungsart 6. Formel 8. Haupt-Unvollkommenheit 9.

II. Beschreibung eines für die ununterbrochene Verkohlungsarbeit konstruirten, zunächst für die Verkohlung der Braunkohlen und des Torfes bestimmten und für erstere auch in Ausführung gebrachten Ofens; nebst Bemerkungen über die Anwendbarkeit desselben bei anderen technischen Anstalten, von Aug. Roscher. (Hierzu Taf. I. Fig. A bis F und Taf. II. Fig. A bis I.) S. 10 — 50.

Ueber die Vervollkommnung der Feuerungs-Vorrichtungen im Allgemeinen und deren mehrseitigen Nutzen 10, Desiderata der Verkohlungsarbeit in Meilern 11 und in Oefen 12. Hauptmomente der vorliegenden Abhandlung 13. Die Braunkohlenfeuerung und deren Benutzung zu technischen Zwecken, *ebend.* Vortheile der verkohlten Braunkohlen (Coaks) dazu und Hindernisse ihrer Verkohlung im Grossen 14. Beschreibung einer zu Gera von demselben angelegten Verkohlungsanstalt dieser Art 15. Trockenschuppen nebst Gestellen (Taf. II. Fig. A u. B) 16 und Hürden. (Taf. II. Fig. C. u. D.) 19. Füllung und Ableerung 17. Regeln für das Trocknen und Dauer desselben 18. Nothwendigkeit dieser Operation 19. Verkohlungsofen 19 und detaillirte Beschreibung desselben (Taf. I. Fig. A. B. C. D. E. F.) 21. Verkohlungs-Cylinder (Taf. II. Fig. E. F. G. H. I. und zwiefacher Zweck dieser Einrichtung 20. Einrichtung der Feuerung, die mit nasser Braunkohle unterhalten wird 22. 32. Canal 23 und Esse

des Ofens 24. Lagerung der Cylinder 23. Einlegen 24. 27. und Herausnehmen derselben 24. 30. Materialien zum Baue des Ofens 25. Anfeuerung desselben 26. Gang der ununterbrochenen Verkohlungsarbeit 27. Grad der Erhitzung 29. Unterhaltung der Feuerung oder das Schüren 32. Feuerungsbedarf 32. 33. 34. Abkühlung der Cylinder und Regeln zur Verhütung der Entzündung der Coaks 31. Arbeitspersonal 34. Eigenschaften der Coaks und günstige Resultate der damit angestellten Versuche 15. 34. Verschiedene Arten der Braunkohle und Verhalten des bituminosen Holzes 35, der Erde 36 und der Moorkohle bei dieser Verkohlung, hinsichtlich der Quantität und Qualität ihrer Erzeugnisse 37. Ueber die Verkohlung des Torfes in diesen Oefen 38 und deren Vortheile 39, sowohl beim Stech- 40, als beim Streich-Torfe 42, bei den leichten Wurzel- und Rasentorf-Arten wird vorgängiges Pressen empfohlen 43. Empfehlung dieses Ofens zur Holzverkohlung und Abänderungen desselben, um grössere Quantitäten verkohlen zu können 43, mit möglichster Verminderung der Feuerungskosten 45. Vortheile der, ihren Haupttheilen nach, aus Gusseisen konstruirten Oefen, insbesondere für Eisenhüttenwerke 46. Mögliche Einwürfe gegen diese Verkohlungsmethode in Betreff zu grosser Feuerungskosten 47 und zu grosser Beschwerlichkeit des Einbringens und Herausnehmens der Cylinder werden beseitigt 48, auch deren Anwendbarkeit zu anderen technischen Zwecken angedeutet, als die Darstellung der Kohle zur Pulverfabrikation 48, der Thierkohle oder des Beinschwarzes, zum Brennen und Rösten mineralischer Substanzen 49 z. B. Erze, Kalk und Gyps, welche beiden letztern indess thönerne Cylinder erfordern dürften 50.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 51—64.

1) Ueber den Chonikrit und Pyrosklerit, zwei neue Mineralspecien, von Franz von Kobell. S. 50—56.

Gemeinschaftliches Vorkommen 51. Mineralogische Beschreibung 51. 53. Ableitung der Namen 52. 54., chemische Analysen 52. 55. und Formeln dieser beiden Fossilien 53. 56., mit welchem letztern Lychnell's Serpentin von Akre übereinzustimmen scheint 56.

2) Rutter's neue Heitzmethode S. 56 — 59.

Durch Verbrennung von Gemengen kohlenwasserstoffreicher Substanzen, (am häufigsten Steinkohlentheer) mit Wasser in angemessenen Verhältnissen 56. Theorie 57. Leichte Regulirung *ebend.*, und Vortheile derselben, insbesondere für die Dampfschifffahrt 58. Zeitalter des Wasser-Brennens und des Löschens mit Stroh 59.

3) Kaliumkrystalle, beobachtet von Pleischl. S. 59 — 60.

4) Mechanischer Gährungsregulator und Rosinenessig, von Jos. Knezaurek. S. 60 — 61.

5) Ueber das Kreosot und dessen medicinische Anwendung. S. 61 — 82.

Das von Olivier und Billard zu Paris fabricirte Kreosot ist frei von dem problematischen brechenerregenden giftigen Princip 61. Heilwirkungen und praktische Regeln für die therapeutische Anwendung dieses Mittels von Coste und Teallier 62.

6) Atropin, Daturin und Hyoscyamin. S. 62 — 63.

Rud. Brandes empfiehlt Mein's Verfahren für das erstere, und macht auf die geringe Ausbeute der beiden letzteren aus dem Kraute, im Verhältniss zu der aus dem Saamen (nach Geiger), aufmerksam.

7) Hippursäure. S. 63 — 64.

Einfache und ergiebige Bereitungsart nach Boutin.

8) Benutzung der Cerintheglabra als Nahrungsmittel, vom Generallieutenant von Minutoli. S. 64.

Empfohlen von Rapin als Gemüse, zu haben bei Thomas zu Bex; wird von den Landbewohnern, nach Gaudin, auch zu Kataplasmen benutzt.

Zweites Heft.

Zur Kenntniss der Mineralwasser. S. 65 — 97.

I. Einige Bemerkungen über Tyrols Mineralquellen, nach Mittheilungen des Herrn Professors Ennemoser, von Gust. Bischof in Bonn. S. 65 — 72.

Zahl und Arten der Tyroler Mineralquellen 65; deren Temperatur 66. 72, die bei den Schwefelwassern am höchsten ist, von Nordost nach Südwest hinsteigt 66, und mit Gehalt und Ergiebigkeit derselben im Verhältnisse steht 67. Intermittirende Quellen, *ebend.* Die Wasser der *Nock-* und der *Nattersquelle* sind zwar nicht specifisch leichter, wie Oellacker fand 67, jedoch nur wenig schwerer als destillirtes Wasser, daher fast beispiellos arm an fixen Bestandtheilen 68, die besonders aus Kalk und Magnesia, zum Theil mit Schwefelsäure und organischer Materie verbunden, (wovon in der *Nattersquelle* indess kaum Spuren) und etwas Chlormetall (Kochsalz) bestanden, während Kieselerde und Eisenoxyd in ungewöhnlich geringer Menge vorhanden waren, in welcher Beziehung sie sich an die durch ihre Heilkräfte berühmten Thermen von *Ga-*

stein und *Pfäfers* anreihen 69. Die eigenthümliche Beziehung zwischen der Kieselerde und den organischen Materien in den Quellen 70, mit Rücksicht auf L. v. Buch's Beobachtungen über die Silicification organischer Körper und einige Momente der Untersuchungen von Berzelius über die *Quellsäuren* der Aufmerksamkeit der Chemiker empfohlen 71. Ueber die Möglichkeit einer Umwandlung des schwedischen Bergmehls (quellsaurer Kieselerde) in kieselige Concretionen 72. *Anm.* Quellen-Armuth des rothen Porphyrgebirges, wahrscheinlich in Folge seiner geringen Zerklüftung 72.

II. Ueber die Löslichkeit mehrerer, gewöhnlich für unlöslich gehaltener Oxyde und Salze in reinem Wasser, von Gust. Bischof. S. 73–82.

Quantitative Bestimmung der vom destillirten Wasser, bei der Analyse des Wassers aus dem *Heilbronn* im Brohlthale während des Auslaugens aufgenommenen unlöslichen Bestandtheile 73, die neben kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, auch Kieselerde und Eisenoxyd enthielten 74, deren Auflösung durch jene erdigen Carbonate vermittelt zu werden schienen 75. Indess zeigten die Resultate eines quantitativen Versuchs dieser Art 76, verglichen mit der Auflösungskraft der Natur, durch Analyse einer süssen Quelle in *Burgbrohl*, dem *Queckbrunnen* 77, und andere Thatsachen, dass weder die Carbonate der alkalischen Erden, namentlich der Magnesia 77, noch die der Alkalien 78, oder die Kohlensäure an und für sich schwerlich als ausschliessliche Vermittler dieser Löslichkeit betrachtet werden können 79, sondern, aller Wahrscheinlichkeit nach, spielen die organischen Substanzen eine Hauptrolle dabei, wie bei der Bildung der Mineralquellen überhaupt 80. Verhalten quellsaurer Salze zum kohlensauren Kalk, *ebend.* Ueber den Kieselerdegehalt in den böhmischen und einigen andern Mineralwassern, insbesondere in Islands heissen Quellen 77. 78. 79. 80. Organische Substanz in der *Reikumer* Therme 80. Untersuchung des Eisenockers aus einer Mineralquelle bei *Burgbrohl* 81, der keine Quellsäuren, wie der Ocker der Porlaquelle, sondern eine andere organische Substanz enthält 82. Bestimmungen, die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia im reinen und kohlensauren Wasser betreffend 76.

III. Notiz über eine kürzlich bei Lavey im Waadtlande entdeckte warme Mineralquelle, vom Generallieutenant von Minutoli. S. 82–93.

Entdeckung dieser im Strombette der Rhone selbst entspringenden schwefelwasserstoffhaltigen Therme 83. Auffangung und Ableitung derselben durch Herrn von Charpentier 84. Ausführlichere Beschreibung dieser schwierigen 89 von unterirdischen Durchbrüchen der Rhone mehrfach behinderten Arbeiten 90, und deren Erläuterung durch Pläne und Zeichnungen (Taf. III. Fig. 1–7) 92.

Ergiebigkeit der Quelle 91 und deren Analyse von Bauppe 85. Temperatur und periodische zum Theile mit der Ergiebigkeit im Verhältnisse stehende Schwankungen derselben 85. 87. 91. La Harpe's Bericht über die Localität 86 (vgl. S. 83), den Temperaturwechsel 87 und die Heilkräfte dieser Quelle 88. Vorschläge des Ref., die Fassung derselben betreffend 87. *Anm.* Vorläufige Vorkehrungen zu deren Gebrauche 89.

IV. Ueber die Zersetzung der Felsarten durch die Doppelzerlegungen bei den langsamen Wirkungen, von Becquerel. S. 93—97.

Bildung basischer Kupferoxydsalze durch Einwirkung neutraler auf Kalkstein 94. Langsame Zersetzung dieser basischen Kupfersalze auf dem Kalkstein durch zwiefach und einfach kohlensaures Kali und deren Produkte 95. Wirkung des phosphorsauren, arsensauren, oxalsauren und tungsteinsauren Ammoniaks auf basischsalpetersaures Kupfer 96. Krystallisirtes chromsaures Bleioxyd durch Einwirkung von chromsaurem Kali auf basische Bleisalze erzeugt, *ebend.* Wirkung der kohlensauren Alkalien auf den Gyps 97. Allgemeine Betrachtungen, *ebend.*

Farben und Färberei. S. 98 — 109.

I. Ueber die Zusammensetzung des Schweinfurther Grüns, von Eug. Ehrmann. S. 98—105.

Liebig's und Braconnot's Untersuchungen 98. Erscheinungen bei dessen Bereitung und Einfluss der Temperatur auf die Farbentinte 99, welche von der Grösse der Krystalle abhängt 100. Die Krystalle sind schwer bestimmbar und vergebliche Versuche, sie grösser und deutlicher zu erhalten, *ebend.* Chemisches Verhalten dieses Präparats *ebend.* und Fällung von Kupferoxydul aus demselben durch kohlensaure Alkalien unter allmäliger Farbenwandlung und Erzeugung von Arsensäure 101. Analyse und Schwierigkeiten der Bestimmung der arsenigen, *ebend.* und der Essigsäure 102. Noch zu ermittelndes Fehlschlagen einer scheinbar genügenden Methode, die indess nur das Verbrennen mit Kupferoxyd gewährte 103. Zahlenresultate 104 und chemische Formel 105.

II. Ueber die Wirkung des kohlensauren Kalks auf die Krapp-Cultur und Färberei, und zwei auf diese letztere bezügliche Preisfragen.

Hausmann's und der Herren D. Köchlin und Schlumberger Erfahrungen über Verbesserung der Farben mit Elsasser Krapp durch Zusatz von Kreide, wodurch sie denen aus dem Avignoner gleich werden, bestätigt von Persoz 106. Köchlin's vergebliche Versuche durch Cultur der Färberöthe in kalkhaltigem

Boden einen dem Avignoner ähnlichen kalkhaltigen Krapp zu erzielen, *ebend.* Erste Preisfrage der Societät zu Mühlhausen, über Fixirung allen Farbestoffes im Krapp durch eine einzige Färbung 107. Zweiter Preis für Auffindung eines Applicationsroth aus Krapp 108.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 110—128.

1) Versuche über das Knallpulver, von Dr. Mor. Meyer, S. 110—114.

Ansichten der alten und neueren Chemiker über die knallende Explosion einer Mengung von Salpeter, Schwefel und kohlensaurem Kali und Unzulänglichkeit derselben 110. Versuche, aus welchen hervorgeht: das beste Mengungsverhältniss 111, die Schwächung der Explosion durch einen Zusatz von Chlornatrium (gegen Landgrebe) 112, die auffallend grosse Wirkung im Vergleiche mit Schiesspulver, *ebend.*, die ungleich grössere Menge von Gasen, welche es ausstösst 113, bei verhältnissmässig geringer Gasentwikkelung und grosser Schwierigkeit der technischen Anwendung, weil das Gemenge erst zum Schmelzen gebracht werden muss 113 und der ungleich geringern Wirkung von Gemengen mit Natron, *ebend.* Baryt und Strontiansalzen anstatt der Kalisalze 114.

2) Ueber die Zubereitung des Stärkezuckerweins mittelst der schwarzen Johannisbeeren, vom B. C. R. Lampadius. S. 114 — 116.

Der den eigenthümlichen Geruch und Geschmack dieser Beeren erregende Stoff wird bei der Gährung zerstört 115. Fabrikation der Stärkezuckerweine im Grossen 116.

3) Ueber Soda und deren Bereitung. S. 116—119.

Persoz empfiehlt (wie Prückner) das Kupferoxyd zur Entschwefelung der Soda, anstatt des Bleioxydes 116 und die unmittelbare Darstellung derselben aus reducirtem Glaubersalz in dieser Weise, wobei Schwefelsäure und Kupferoxyd immer wieder gewommen werden können 117. Ueber Zerlegung des Kochsalzes durch Kalk, *ebend.*, die mit reinem nur unvollständig, mit kohlensaurem gar nicht gelang 118.

4) Vidocq's Papier zur Verhütung von Fälschung und Veränderung der Akten. S. 119—120.

Composition und Theorie seines *papier sensitif* 119 und des *papier Debraine* 120.

5) Paraffin aus Wachs. S. 120.

Von Bussy und Ferrand bereitet 120, vielleicht noch Margarin enthaltend 121 *Anm.*

6) Ueber die bituminosen Schiefer und über das Paraffin, von Aug. Laurent. S. 121—124.

Benutzung französischer nach dem Glühen anstatt des Beinschwarz und des dabei gewonnenen Oels zur Beleuchtung 121. Produkte eines englischen bei der trockenen Destillation 122. Verhalten des Theeröls aus demselben, *ebend.* und Ausscheidung von Paraffin 123. Dessen Analyse, *ebend.* War durch Ausziehen des Schiefers mit Aether nicht darstellbar 124. Vergleichung der Destillationsprodukte von Steinkohle, bituminosem Schiefer und Kohle, *ebend.*, wobei auf abweichende Angaben Reichenbach's aufmerksam gemacht wird. Krystallinische Substanz von Kreosotgeruch im Steinkohlen- und Schieferöl, welches letztere weder Naphtalin, noch Paranaphtalin enthält, *ebend.* Ueber die Entstehung der fossilen Kohlen, *ebend.*

7) Beobachtungen über die fetten Körper. S. 124—126.

Entdeckung und Analyse der *reinen Stearins* von Lecann 125. Formel, Theorie der Vergiftung und Darstellung desselben 126. Reines *Margarin* 126.

8) Nachtrag zu der Notiz über das Kreosot in Bd. I. Hft. 6 (und Bd. II. Hft. I.) dies. Journ. S. 126—128.

Verwandte Heilwirkungen des Dippel'schen Oeles und Formeln zur medicinischen Anwendung des Kreosots 127. Rectificirtes Theeröl und Theerkohle Cartier's 128.

Drittes Heft.

Metallurgie. S. 129—174.

I. Untersuchungen über die Sulphurete oder Schwefelmetalle, und Uebersicht einiger Resultate ihrer hüttenmännischen Behandlung, von Fournet. S. 120—154.

Schwierigkeiten der quantitativen Bestimmung der Resultate dieser Versuche und Abweichung der Verwandtschaftsreihe bei Schwefelung der Metalle von der bei der Oxydation 130. 1) *Schwefelkupfer.* Theilweise Zerlegung durch Eisen in verschiedenen Verhältnissen 131. 132. Ueberwiegende Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel *ebend.* Tendenz des Schwefeleisens, sich mit dem Schwefelkupfer in sehr verschiedenen Verhältnissen zu verbinden 133. Ursache der Verluste, die zum Theil durch Verflüchtigung von Schwefel entstehen, *ebend.* Metallisches Kupfer nicht geneigt mit den Schwefelmetallen vereinigt zu bleiben 133, während

die Metalle im Allgemeinen sich gern mit Sulphureten sättigen 130. Die Zerlegung des Bleiglanzes durch Kupfer 133. Resultate und darauf beruhende längst übliche Hüttenprocesse 134, namentlich die *Eintränkarbeit* bei der Gold- und Silberscheidung zu Schemnitz 135. — 2) *Schwefeleisen.* Zerlegung des Bleiglanzes durch Eisen 135. Verlust von Blei durch Eintränken des Steins 136 und praktische Regeln für das Zugutemachen des Bleiglanzes durch Eisen 137. Versuche mit überschüssigem Eisen 138, welche die Subsulphurete Bredberg's, als Gemenge von metallischem Eisen mit Schwefeleisen bezeichnen 140. Theilweise Reduktion des Schwefeleisens durch Kohle, im Widerspruche mit Karsten 140. — 3) *Schwefelzinn.* Eigenthümliches Verhalten des Zinns bei direkter Schwefelung, die auch bei Zerlegung des Bleiglanzes mit Zinn vorkommt 141, wobei der Schwefel sich gleichmässig vertheilt zwischen beiden Metallen 142. Das Zinn ist aus seiner Legirung mit Eisen durch Bleiglanz so wenig zu scheiden, als durch Kiese 142. Diesen Versuch veranlassende Beobachtung 143. — 4) *Schwefelzink.* Reduktionsversuche mit Kohle und mit Kupfer 144, mit Eisen 145, was nur beim Ueberschusse des letztern in sehr hoher Temperatur vollständig gelingt 146. Verbindungen des Schwefelzinks mit dem Schwefeleisen 147. Entschwefelung der Blende durch Zinn, *ebend.* und des Bleiglanzes durch Zink 148. Explosionen des Zinkes in Berührung mit Schwefel und Sulphureten 149. Ueber die Zersetzung des Schwefelquecksilbers durch Zink, *ebend.* Verschiedenes Verhalten des Zinks in den Oefen 150, des Bleiglanzes zur Blende, deren Verbindung nur durch ein drittes Sulphuret, z. B. Schwefeleisen zu bestimmen ist, *ebend.*, jedoch nicht durch Schwefelkalium 151. Ueber die Vortheile des gewöhnlichen Zugutemachens blendiger und kiesiger Bleierze aus diesem Gesichtspunkte 152. Beobachtungen, welche beweisen, dass die in den Oefen sich bildende Blende in der noch flüssigen Schlacke aufgelöst und nicht blos mechanisch darin enthalten sei, *ebend.* Das Zink ist als Begleiter des Bleies nicht zu fürchten 153. Ueber die Verschmelzung sehr blendiger Beschickungen 153. (Beschluss folgt.)

II. Ueber die Einwirkung des Salzsäuregases auf Silber in höheren Temperaturen, und Beobachtungen über die Scheidung auf trockenem Wege, von Boussingault. S. 155—162.

Die Scheidung auf trockenem Wege 155, wie sie in Amerika noch gegenwärtig durch Cementation des silberhaltigen Goldes mit Ziegelmehl und Seesalz ausgeführt wird 156, schlug fehl bei Anwendung von Cornwall'schen Tiegeln, anstatt der üblichen porösen leicht zerbrechlichen Cementirtöpfe 157. Direkte Versuche bewiesen, dass die Luft 158, oder vielmehr Wasserdämpfe durch die Poren eindringen müssen 159, um die Zersetzung des Kochsalzes durch die Kiesel- und Thonerde der Cementmasse 158 und die

Entwickelung von Salzsäure zu bestimmen, die in höherer Temperatur das Silber unter Wasserstoff-Entwickelung in Chlorür umwandelt 160. 161, welcher Process ungemein befördert wird durch das überschüssige Seesalz, vermöge dessen Tendenz, ein Doppelchlorür mit dem Chlorsilber zu bilden, welches leicht und schnell durch die Cementmasse absorbirt wird 160. 161. Der Sauerstoff der Luft ist ohne Einfluss dabei 161. Eben so wenig greift Seesalz allein das Silber an 158. Ueber Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff 162 und Vergleichung beider Processe mit dem Verhalten des Eisens zum Wasser 161. Grosse Flüchtigkeit des Chlornatriums in einem heissen Luftzuge 158.

III. Ueber das Bleisuboxyd, von Boussingault. S. 162 — 164.

Darstellung desselben durch Zersetzung des sauerkleesauren Bleioxydes in der Hitze 163. Eigenschaften und chemisches Verhalten, wovon hervorzuheben, dass es sich mit Quecksilber nicht amalgamirt 163. Analyse 164. Verhalten des kleesauren Zinnoxyduls und des kleesauren Wismuthoxydes bei der trocknen Destillation, *ebend.*

Nachschrift der Redaction. S. 164—166.

Entsteht nach Prechtl auch durch Schütteln von granulirtem Blei mit reinem Wasser 165, zieht feucht leicht Kohlensäure und Sauerstoff an, und verwandelt sich in Bleiweiss 166, worauf sich dessen Methode gründet, durch Schütteln von granulirtem Blei mit Potaschenlösung zu bereiten 165. Deren Ausführung im Grossen 166.

IV. Ueber die Darstellung des Kupferoxyduls, von J. Malaguti. S. 167—169.

Schwierigkeiten der bisherigen Methoden 167. Methode des Verf. durch Glühen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Natron und Kupferfeilspänen und eigenthümliche Rücksichten dabei 168.

V. Einiges über die ökonomische und medicinische Anwendung der Oxyde und Salze des Chroms, von Jacobson. S. 169—171.

Erhöhung der Entzündungsfähigkeit organischer Substanzen durch Chromsäure und chromsaures Kali 170. Zur Darstellung von Moxen, vielleicht auch zur Feuerwerkerei zu benutzen, *ebend.* Auch verbindet sich das chromsaure Kali ohne Zersetzung mit vieler organischer Substanz, *ebend.*, und schützt dieselben vor Fäulniss, daher als desinficirendes und conservirendes Mittel, z. B. für anatomische Präparate, gegen Trockenmoder u. s. w. empfohlen 171. Physiologische und therapeutische Wirkung, *ebend.*

VI. Die neuesten Fortschritte des Schmelzens mit erhitzter Gebläseluft in Sachsen, mitgetheilt vom B. C. R. Lampadius. S. 171—174.

Vom B. C. R. Lattermann auf dem Eisenwerke *Morgenröthe* ausgeführte Einrichtung 172. Grosse Ersparniss an Feuermaterial, reineres Ausschmelzen 173, jedoch weit langsameres Niedergehen der Gichten 174.

Glasfabrikation. S. 175—191.

Ueber das Strecken des Fensterglases, vom Hüttenverwalter Kirn. (Hierzu Taf. IV. Fig. 1—4.) S. 175—191.

Gewöhnliche Einrichtung der besseren Oefen zum Strecken (Fig. 1—3) 175 und des Verfahrens dabei, nach seinen verschiedenen Modificationen und deren Vortheilen und Nachtheilen 179. Versuche, um die Schwierigkeiten und Kosten des gewöhnlichen Lagerstreckens bei Fabrikation grösserer Tafeln durch Anwendung von Lagern aus gebranntem Thone zu vermeiden 182. Schwierigkeiten, Thonplatten von angemessener Beschaffenheit zu erzielen, insbesondere beim Trocknen 183 und beim Brennen dieser Platten und glückliche Beseitigung derselben 185. Versuche, die richtige Zusammensetzung der Thonmasse zu ermitteln 186 und deren günstiger Erfolg 188. Vorrichtung zur Bewegung der Platten. (Fig. 4.) 189.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 192—208.

1) Versuche über die Einwirkung des Salmiaks auf einige schwefelsaure Salze und auf Silber, von A. Vogel. S. 192—201.

Schwefelsaures Eisenoxydul 192, Kupferoxydul 194 und Manganoxydul bilden durch Wechselzersetzung mit Salmiak zwei metallische Ammoniak-Doppelsalze, ein schwefelsaures und ein salzsaures 195. Gips und schwefelsaures Baryt werden vom Salmiak gar nicht zersetzt. 196. Schwefelsaures liefert Bleichlorid und schwefelsaures Ammoniak, *ebend.* Nicht blos kupferhaltiges, sondern auch reines Silber wird, namentlich beim Zutritt der Luft, von der Salmiaklösung aufgelöst 197, indem sich Chlorsilber bildet, welches in der Salmiaklösung aufgelöst bleibt, so wie auch das Chlorsilber in bedeutender Menge von concentrirter Salmiaklösung aufgenommen, wenn Wasser 198 und von concentrirter Salzsäure aber mehr oder weniger wieder daraus niedergeschlagen wird 199. Noch reichlicher wird das Chlorsilber von heisser Salmiaklösung

aufgenommen, und scheidet sich beim Erkalten zum Theil krystallinisch wieder ab 200. Ammoniakentwickelung ist dabei kaum merkbar 199; obwohl Salmiakdämpfe auf heisses jedoch nicht glühendes Silber geleitet 200 viel Ammoniak entweichen lassen 201.

2) Verfahren der Chinesen bei der Fabrikation der Tam-tams und Cymbeln, aus einer chinesischen Encyklopädie der Künste mitgetheilt von STANISL. JULIEN. S. 202 203. Angeblich aus einer Legirung von 8 Kupfer mit 2 Zinn durch Hämmern gebildet.

Bemerkungen von DARCET. S. 203—205.

Diese Legirung werde durch Ablöschen zwar biegsam, sei aber weder vor, noch nach demselben hämmerbar 204. Das wahrscheinlich richtigere Verfahren 205.

3) Ueber einige eigenthümliche Bestandtheile gewisser Soolenmutterlaugen. S. 206.

Bromausscheidung und zwei problematische Stoffe, von Persoz wahrgenommen.

4) Conservirung thierischer Substanzen. S. 206.

Mit Zinnchlorid, nach Tauflieb, oder schwefelige Säure, wo Fäulniss zu hemmen.

5) Verhütung des Schimmelns der Tinte. S. 207.

Rothes Quecksilberoxyd ungleich wirksamer als Kampfer.

6) Specifisches Gewicht mehrerer Holzgattungen, von KARL KARMARSCH. S. 207—208.

Durch Messung und Wägung trockener Holzstücken bestimmt 207. Tabelle 208.

Viertes Heft.

Organische Chemie in technischer Beziehung. S. 209 — 254.

1. Vergleichung des Avignoner und Elsasser Krapps, von HEINRICH SCHLUMBERGER. S. 209—235.

Hausmanns Entdeckung, den Elsasser Krapp durch Kreidezusatz dem Avignoner gleich zu machen 209, und deren Ersezzung durch andere alkalische Substanzen 210. 228. *Färbeversuche* mit beiden Krappsorten in Bezug auf Haltbarkeit der Farben ohne und mit Zusatz von Alkalien 211 auf die Wirkungen und die angemessensten Verhältnissmengen der einzelnen alkalischen Substanzen 211, insbesondere der Kreide, des Kalkbicarbonats, des reinen Kalks, des einfach kohlensauren Natrons, der Potasche 213 und

des reinen Kalis 214. Schwarze Farben und deren Haltbarkeit 212. 214. 230. Verhalten bei der Färbung geölter Zeuge für türkisch Roth 214. 232. Versuche mit gewaschenem Krapp, *ebend.*, und einigen anderen Krappsorten 215. — *Analyse der Krappasche* von Kuhlmann 216 und vom Verf. 217, aus welchen die überwiegende Menge des Kalks 218, und zwar im kohlensauren Zustand, in dem Avignoner Krapp deutlich hervorgeht 219. 220; hingegen fehlt ihm die freie Säure des Elsasser 219. Der Zusatz anderer Alkalien scheint ebenfalls nur durch Erzeugung von kohlensaurem Kalke zu nützen 220. Der Kalkgehalt derselben Krappsorten, und so auch des Avignoner, variirt, dem Boden gemäss, in dem sie gebauet worden 221, 222; auch scheint der holzige Theil der Wurzeln mehr Kalk zu enthalten, als der fleischige 221. — *Bestätigende Versuche über den Anbau des Krapps* in mehr oder weniger kalkhaltigem Boden 223 und Prüfung der verschiedenen Bodenarten, in welchen die verschiedenen Sorten des Avignoner Krapps gebauet werden 222. Indess scheinen noch nicht ermittelte Umstände auf die Assimilation des Kalkes zu influiren 223. Einjährige Wurzeln scheinen eben so guten Krapp zu liefern, als mehrjährige 224, indess wäre es möglich, dass die Absorption des Kalkes mit dem Alter zunähme 225. — Frühere Ansichten *über den Einfluss des kohlensauren Kalkes* 225 und Versuche des Verfassers, welche beweisen, dass er weder blos als Beitze, noch als Auflösungsmittel des Farbestoffes wirke 227, sondern dass die Dauerhaftigkeit der erzielten Farbe von einer Tripelverbindung des Farbestoffs mit Thonerde und Kalk abhange *ebend.*, und dass der kohlensaure Kalk auch durch andere Oxyde und Salze, und zwar nach Maassgabe ihrer Verbindungsfähigkeit mit der Thonerde in folgender Reihenfolge ersetzt werden könne: durch Aetzkalk, phosphorsauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Bleioxydhydrat, Zinkoxyd, kohlensaures Zink, Manganoxydul 228, Manganoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat, essigsauren Kalk und phosphorsaures Kobalt, während andere Salze wirkungslos sind 229. Die Basen der erstgenannten Salze bilden sämmtlich, zum Theile natürlich vorkommende, Verbindungen mit Thonerde 230, auch zersetzt die schon mit Zeugen verbundene Thonerde noch den kohlensauren Kalk und verbindet sich mit dessen Basis 231; indess liefern alle jene Basen und Salze nur dann solide Farben, wenn sie während des Färbens einwirken 232. Unter seinen löslichen Theilen scheint der Krapp übrigens einen Stoff zu enthalten, der bei Gegenwart des kohlensauren Kalkes die Auflösung des Farbestoffs begünstigt 233. Vortheile des Melirens verschiedener Krappsorten und Hoffnung, diesen Vorgang auch auf andere minder solide Farbestoffe übertragen zu können, *ebend.* Auch der Avignoner Krapp verliert bei Behandlung mit Säuren, durch Entziehung der Kalksalze, seine Dauerhaftigkeit 232. Schlusssätze 233.

II. Ueber die Fabrikation des Runkelrübenzuckers, von Friedr. Kuhlmann. S. 235—239.

Der feste Bestandtheil der Rüben besteht aus Gallertsäure und Kalk 235. Das Pflanzeneiweiss in denselben wird an der Luft schwarz 235 und stösst erhitzt Ammoniak aus 235. Beide Umstände lassen sich als Prüfungsmittel auf die erforderliche vollständige Abscheidung des Eiweissstoffes benützen, die lediglich durch einen Kalkzusatz zu bewirken ist 236. Versuche, den überschüssigen Kalk zu entfernen, der wohl am vortheilhaftesten durch Kohlensäure aus dem heissen Safte niederzuschlagen ist 237, wozu mehrere Methoden empfohlen werden 238.

III. Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf die Färbung der organischen Produkte, und über das bleichende Vermögen der schwefeligen Säure, von F. Kuhlmann. S. 239—254.

Zwiefaches wissenschaftliches und technisches Interesse dieses Gegenstandes und geringe Vortheile, welche die praktische Färbekunst bis jetzt noch von den wissenschaftlichen Untersuchungen gezogen 240. Haupthinderniss aller Vervollkommnung der Färbemethoden 241. Beispiele von der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse von der Entwickelung der Farben, hergenommen von dem Verhalten des Krapps 241, der Cochenille, des Campeche- und Brasilienholzes gegen verschiedene Agentien, die darauf hindeuten, dass die Farben als das Resultat mehr oder weniger fester chemischer Verbindungen zu betrachten sind 242. Ueber die leichte Modificirbarkeit vieler Farben 243 und die Wichtigkeit eines gründlichen Studiums derselben für die Praxis 243. Leitende Gesichtspunkte bei des Verf. Versuchen, zu welchen die Theorie der Indigofärberei und Chevreul's Erfahrungen über das *Hämatin*, *ebend.* und andere Beispiele färbenden Einflusses der Luft auf verschiedene Pflanzensäfte gehören 244, der offenbar auf Oxydation zu beziehen 245. Beachtungswerthe Versuche des Verf. über die Zerstörung durch Desoxydation und Wiederherstellung der Farbestoffe durch Oxydation, mit Lackmus 226, Orseille 247, Campecheholz 248, Brasilienholz, Rothkohl, rothen Rüben und Cochenille 250. Schwierigkeit der Desoxydation, besonders bei einigen grünen Farbestoffen 251. Am leichtesten nachweisbar bei blauen und rothen, deren Verwandtschaft aus der Eigenschaft, wechselseitig in einander überzugehen, erhellet, *ebend.* Einige wurden bei der Desoxydation zerstört 251, während andere schon an der Luft 250 oder durch andere Agentien wiederholt oxydirt, durch Uebermaass der Oxydation aber auch zerstört werden können, worauf das Bleichen und das Verschiessen der Farben beruht 252. Pelletier's analoge Ansicht über die Ursache der Färbung vieler organischen Produkte 251. Ueber die Wirkung der schwefeligen Säure auf diesem Stand-

punkte, durch Versuche erläutert 253. Scheinbare Anomalie bei Färbung des Saftes der Purpurschnecke 254.

Metallurgie. S. 255—271.

Untersuchungen über die Sulphurete oder Schwefelmetalle, und Uebersicht einiger Resultate ihrer hüttenmännischen Behandlung, von Fournet. (Beschluss von S. 155.) S. 255—271.

6) *Schwefelblei.* Drei verschiedene Verbindungsstufen von geringer Stabilität, in gewissen Temperaturen zersetzbar 260. Unterschwefelblei; dessen Darstellung 255 und angebliches Vorkommen in den Bleisteinen 256, wogegen sich der Verf., auf Versuche gestützt, erklärt 257. Einfluss der Temperatur auf die Absorption des Metalls durch die Steine, *ebend.* Unterschwefelig-Blei; Darstellung 258 und Zersetzbarkeit durch Hitze 259; constituirt den grössten Theil des Werkbleies, *ebend.* — 7) *Schwefelsilber*, leicht zersetzbar in höheren Temperaturen, minder in seiner Verbindung mit anderen Sulphureten, im Verhältniss ihrer Zersetzbarkeit 260. Verhalten seiner Verbindung mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen, *ebend.*, mit Schwefelantimon und zum Bleiglanz 261, dessen Feinkörnigkeit, wahrscheinlich von eingesprengtem metallischen Silber (nicht Schwefelsilber) herrühre 262; auch scheint der Bleiglanz vom metallischen Silber mit einer gewissen Kraft zurückgehalten zu werden, *ebend.* — 8) *Schwefelantimon* wird vom Silber nicht vollständig zersetzt 263 und erhält durch Vorhandensein von Silber 264 und Blei eine ungewöhnliche Stabilität 265. (261. 271). Künstliche Bildung von Rothgültigerz 266. Bildung von Silbervegetationen aus demselben und aus Schwefelsilber auf trocknem, wie aus salpetersaurem Silber auf nassem Wege. — 9) *Schwefelarsenik.* Das Arsenmetall verflüchtigt sich, im Gegensatze zum Antimon, aus seinen Verbindungen in passender Hitze meist gänzlich und leicht, ohne den damit verbundenen Sulphureten den Schwefel zu entziehen 267. 271. Arsenikkies liefert, unter Abschluss der Luft geglüht, nur ein Sublimat von Arsenmetall; Schwefelarsen wird nur bei einem Zusatze von Schwefelkies erhalten 267. Beim Luftzutritt sublimirt arsenige Säure, verschiedene Arsensulphurete und ein Körper von schöner orangengelber Farbe, wahrscheinlich ein Oxysulphuret 268, Blei und Silber, mit Schwefelarsen erhitzt, liefern reine Schwefelmetalle unter Verflüchtigung von Arsen 269. Minder entschieden fiel der Versuch mit Antimon aus, *ebend.* Mithin übertrifft das Schwefelarsen, als ausgezeichnetes Schwefelungsmittel, das Schwefelantimon bei weitem, *ebend.* — Schlussfolgerungen, von welchen noch folgende allgemeinere Thatsachen hervorzuheben: Affinitätsreihe der Metalle für den Schwefel 269 (130), in der die

entferntesten Metalle am leichtesten, die einander nächsten minder leicht sich entschwefeln 270 (133. 135. 141.). Die Schwefelmetalle sind mehr oder minder leicht reducirbar durch Kohle 270 (133 u. a. and. O.). Das Eisen scheidet sich dabei als Roheisen aus 270 (139. 140.). Die Metalle haben meist wenig Verwandtschaft zu ihren Sulphureten, die vermeintlichen Unterschwefelmetalle sind meist Gemenge, bis auf einige wenig stabile Ausnahmen 270 (140. 256. 260.). Die Steine der Hüttenprocesse sind im Allgemeinen keine bestimmten Verbindungen von Sulphureten, obwohl solche bei angemessener Beschickung darstellbar sind 270 (256. 258.). Die Verflüchtigung der Sulphurete und die dadurch bedingte Zersetzung erfolgt in bestimmten chemischen Verhältnissen 270 (137. 265. u. a. and. O.). Einige Sulphurete zeigen nur sehr geringe 270 (148. 150.), andere sehr ausgezeichnete Affinität zu einander 271 (132. 136. 143. 146. 257. 260. 262. 264.). Einige wenige Sulphurete, namentlich Schwefelzink, lösen sich in den flüssigen Schlacken auf, und sind krystallisirbar bei der Abkühlung 271 (152). Modifikationen durch die Gegenwart von Sauerstoff 271 (138. 143. 145. 150. 152. 267.).

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 272—280.

1) Briefliche Notiz über Spatzier's Kartoffel-Solanin, von Dr. A. Buchner. S. 272—274.

Prüfung des Spatzier'schen Solanins 272, aus welchem sich einige Procent wirkliches Solanin ausziehen lassen, während es grösstentheils aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und aus phosphorsaurem Kalke besteht 273, auch eine andere, noch unbestimmte organische Substanz enthält 274. Essigsaures Solanin 273.

2) Chemische Untersuchung des Mineralwassers von Hohenstein bei Chemnitz. S. 274—275.

Nach Döbereiner's Untersuchung ein ausgezeichnet reines Stahlwasser, welches nur äusserst geringe Quantitäten von Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk und erdharziger Materie enthält.

3) Verflüchtigung von Kali bei der Einäscherung von Pflanzen. S. 275—276.

Soll nach Audouard die Hauptursache sein, dass grüne, und daher langsamer und bei niederer Temperatur verbrennende, Pflanzentheile eine kalireichere Asche liefern, als trockene.

4) Pottasche aus Salicornia annua. S. 276.

In grosser Menge von Audouard bereitet.

5) Einfache Goldprobe. S. 276.

Der Strich auf einem Feuerstein darf durch die Flamme eines Schwefelholzes nicht verschwinden.

6) Bereitung der Phosphorsäure, von G. Leube. S. 276 — 278.

Durch Verbrennung von Phosphorsäure unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, unter abwechselnder Erneuerung der Luft und nachherigem Erhitzen der Flüssigkeit mit Salpetersäure.

7) Atomgewichte. S. 278.

Turner's neuere Bestimmungen entscheiden gegen die in England üblichen Thomson'schen zu Gunsten der von Berzelius bestimmten.

8) Ueber einige Verzinnungsmethoden. S. 279—280.

Verzinnung für alle Metalle und selbst Gusseisen 279. Verzinnung mit zinkhaltigem Zinn, *ebend.*, und deren Verwerflichkeit in medicinisch-polizeilicher Hinsicht 280. Pariser *étamage polychrome*, *ebend.*

Fünftes Heft.

Mineralogische Chemie. S. 281—298.

I. Ueber die Quellwässer des sächsischen Erzgebirges, so wie über die atmosphärischen Wässer, vom B. C. R. u. Prof. W. A. Lampadius. (Fortsetz. von Bd. I. S. 111.). S. 281—290.

Ueber die Verschiedenheit dieser Quellwässer, die der Verf. in drei Hauptklassen theilt: in die basischen oder elektropositiven 281, die säuerlichen oder eloktronegativen und die neutralen oder indifferenten, welche näher charakterisirt werden 282. Analyse des basischen Quellwassers aus der Grube Churprinz Friedrich August bei Freiberg, *ebend.* Qualitative Untersuchung 283. Reaktion auf sehr geringe Mengen von kohlensaurem Natron mit durch Kohlensäure geröthetem Lackmuswasser, *ebend.* Andere wirksame Reaktionen mit ungekochtem Wasser 284. Versuche auf den Gasgehalt des Wassers in qualitativer und quantitativer Hinsicht, *ebend.* Relatives Verhältniss des Sauerstoffgases in den Atmosphär- und Quellwässern 285. Qualitative Untersuchung auf die salzigen Bestandtheile 286 und deren Aufzählung 288. Quantitative Analyse 289 und deren Resultate 290. (Fortsetzung folgt.)

II. Ueber das Vorkommen des Salmiaks in einigen Mineralien und im Kochsalz, von A. Vogel. S. 290—294.

Salmiak, der vorzüglich nur in vulkanischen Produkten vorkommt, fand sich in einigen böhmischen Eisensteinen, fehlt aber in anderen von vulkanischen Heerden sehr entfernten Mineralien, wie

in den Bohnenerzen von Eichstädt und dem Thoneisensteine von Traunstein 291. Verschiedene Sorten von Koch- und Steinsalz aus Wirtemberg, Tyrol 292 und aus Baiern liefern bei der Destillation Salmiak, gleich den vulkanischen Produkten 293, in den Mutterlaugen von Rosenheim und Kissingen war er jedoch nicht aufzufinden 294. Kaligehalt desselben, *ebend.*

III. Ueber den Onkosin, eine neue Mineralspecies, vom Prof. Dr. Fr. von Kobell. S. 295—297.

Vorkommen, mineralogisches 295 und chemisches Verhalten, Ableitung des Namens von seinem Aufschwellen vor dem Löthrohre, Analyse 296 und Schwierigkeiten der chemischen Formel dieses an den Bildstein sich anreihenden Fossils 297.

IV. Ueber den schillernden Asbest von Reichenstein in Schlesien, von Prof. Fr. von Kobell. S. 297—298.

Mineralogisches Verhalten 297, chemische Analyse und Formel dieser, wahrscheinlich eigenthümlichen, zwischen Schillerspath und Serpentin innestehenden, Mineralspecies 298.

Vegetabilische Chemie. S. 299—330.

I. Die Benutzung der Hefen von der Zubereitung der Stärkzuckerweine zu einer neuen Weinbereitung, vom B. C. R. Prof. W. A. Lampadius. S. 299—301.

Vortheile derselben und Gährungsversuche damit.

II. Ueber den Gerbestoff, so wie über die Gallus-, Pyrogallus-, Ellag- und Metagallussäure, von J. Pelouze. S. 301—321.

Einfache und ergiebige Darstellung des reinen Gerbestoffes 302. Erläuterung dieser Methode und Vorsichtsmaassregeln 303. Bedeutung der Form der Gefässe, *ebend.* Physische und chemische Eigenschaften, wovon hervorzuheben das Verhalten zu Säuren, deren theilweise Umwandlung in Oxalsäure durch Salpetersäure, die Fällbarkeit vieler Alkaloide durch dieselben 304, namentlich auch des Morphins (gegen Wittstock), das verschiedene Verhalten zur Gallertlösung und Hautsubstanz, was zur Prüfung auf Gallussäure zu benützen 305, und das Verhalten zur gallertartigen Thonerde 306. Die Elementaranalyse 306 und Bestimmung der Sättigungscapacität aus dem Gerbestoffblei führen zu Zahlen und Formeln, welche mit den von Berzelius gefundenen übereinstimmen 307. Entsprechende Resultate lieferten das Gerbestoff- Eisenoxyd, die eigentliche Basis der Tinte 307 und das Gerbestoff-Antimonoxyd 308, woraus hervorgeht, dass der Gerbestoff eine sehr bestimmte Säure ist (Gerbsäure, Taninsäure) von sehr einfacher Zusammensez-

zung und unveränderlichen Sättigungsverhältnissen 307. 320. Die verdünnte wässerige Lösung der Gerbsäure wandelt sich durch Sauerstoffabsorption, unter Entwickelung eines gleichen Volumens Kohlensäure, in Gallussäure um, von welcher ursprünglich nur Spuren 308, zwar in gleicher Weise entstanden, in den Galläpfeln vorkommen 309. Daher die Methode, durch Schimmeln der Galläpfel die Gallussäure darzustellen, so ergiebig und die zweckmässigste, obwohl das Schimmeln an und für sich mit der Umwandlung der Gerbsäure nichts zu schaffen hat 309. — *Gallussäure.* Ansicht von Berzelius über die krystallisirte und Bestätigung von Braconnot's Ansicht über die ganz veränderte Natur der sublimirten (Pyrogallussäure) 309. Verhalten der krystallisirten zur Gallertlösung und zum schwefelsauren Eisenoxyde; sie fällt die Pflanzenbasen nicht und wird, in Verbindung mit überschüssigen Alkalien, durch Sauerstoffabsorption unter Farbenentwickelung zerstört 310. Gallussaures Bleioxyd, *ebend.* Zersetzung der wässerigen Lösung an der Luft 311. Analyse, Sättigungscapacität, aus dem gallussauren Blei bestimmt, Formel und Wassergehalt der krystallisirten 311. Merkwürdige Umwandlung durch Wärme in zwei verschiedenen Säuren, die *Pyro-* und *Meta-Gallussäure*, bei bestimmten, nahe liegenden Temperaturgraden 313. Schema dieser Umbildungen und deren Analogie mit Robiquet's Beobachtungen über die Mekonsäure 313. Dieselben Produkte liefert die Gerbsäure, *ebend.* Warum hierbei indess die Bildung der Metagallussäure nie vollständig zu verhüten 314. Schema dieser Umbildungen und Bedeutung des Einhaltens bestimmter Temperaturen bei dem Studium derselben, *ebend.* —

Ellagsäure. Der Analyse zufolge durch ein Atom Wasserbestandtheile, die sie weniger enthält, von der Gallussäure verschieden, was in Erwägung ihrer Entstehungsweise und eines Versuches des Verf. 315 erwarten lässt, dass wir beide Säuren nach Willkühr in einander werden überführen lernen 316. —

Pyrogallussäure. Temperatur, an welche deren Entstehung geknüpft ist, Vorsicht bei der Darstellung 316. Zerfällt in bestimmter höherer Temperatur leicht in Metagallussäure und Wasser, *ebend.* Verschiedenheit ihres chemischen Verhaltens von dem der Gallussäure 316, in welcher Beziehung das Verhalten zum schwefelsauren Eisenoxyde besonders hervorzuheben ist 317. Elementar-Analyse der aus der Gerbsäure enthaltenen, deren Resultate mit den von Berzelius bei Analyse der sublimirten Gallussäure erhaltenen vollkommen übereinstimmen, *ebend.*

Metagallussäure (auch Melagallussäure). Chemisches Verhalten und Elementar-Analyse aus Gerbsäure und aus Gallussäure erhalten 318, deren Resultate übereinstimmen 319. Boullay's Angabe der Isomerie der Pyrogallussäure mit dem *Ulmin* wird widerrufen, *ebend.* Schwierigkeit der Verbrennung dieser letztern 320.

Isolirung der rothfärbenden Substanz, welche sich bei Zersetzung der Gerbsäure, Gallus- und Pyrogallussäure, durch Absorption des Sauerstoffs, unter Mitwirkung überschüssiger Alkalien, bildet, *ebend.* Ob die verschiedenen Gerbstoffarten vielleicht nur Verbindungen der reinern Gerbsäure mit andern Substanzen 320, und ob die Gerbsäure und Gallussäure vielleicht das nämliche Radikal besitzen 321. Wichtigkeit, die die Gerbsäure als Medikament erlangen kann und Empfehlung als Reagens, *ebend.*

III. Ueber die Zusammensetzung der Gerbsäure und der Gallussäuren, von Just. Liebig. S. 321—327.

Vergleichung der Arbeit von Pelouze mit Büchner's, zur Charakteristik der neueren, auf Elementar-Analysen gerichteten organischen Chemie, im Gegensatze der älteren qualitativen 322. Die Darstellung der *Gerbsäure* gelingt auch durch reinen Aether in der Real'schen Presse 323; sie scheint wasserfrei in den Galläpfeln enthalten zu sein, denn einmal in Wasser gelöst, wird sie, auch völlig wieder ausgetrocknet, vom Aether nicht mehr gelöst 324. Analyse der Gerbsäure und Gründe, warum der Verf. 2 Aequ. Wasserstoff weniger darin anzunehmen geneigt ist, *ebend.*, wobei die Entstehung der Gallussäure noch einfacher sich erklärt 325. Bestätigende Analysen der *Gallus-* und *Pyrogallussäure* 325. Grössere Einfachheit der Resultate bei Bildung der Metagallussäure nach Liebig's Formel der Gerbsäure 326, welche als Verbindung der Pyrogallussäure, mit Kohlensäure oder deren Bestandtheilen betrachtet, von der Gallussäure blos durch $^1/_4$ Kohlensäure weniger sich unterscheiden würde, vielleicht also auch aus Gallussäure wiederum zurückgebildet werden könnte 326. Ueber die Rolle, welche die Kohlensäure, analog dem Wasser, in den organischen Zusammensetzungen spielen könnte 327.

IV. Ueber die Zusammensetzung der Gerbsäure, von Pelouze. S. 328—330.

Vergleichung seiner Formel mit Liebig's in Hinsicht auf die Leichtigkeit mit der sich die bezeichneten Umbildungen daraus herleiten lassen 328. Bestätigung der Vermuthung, dass die Abweichungen in den Resultaten ihrer Analysen von den berechneten Formeln von Spuren eines Aethergehalts in der analysirten Gerbsäure herrühren könnten, durch wiederholte Analysen vollkommen ätherfreier Säure 329, die den Verf. bestimmen, bei seiner Formel zu beharren 330.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 330—344.

1) Auffindung und Bestimmung eines Gehaltes von salpetersaurem Natron im salpetersauren Kali, von Mor. Meyer. S. 331—333.

Vortheile der Umbildung des Chili-Salpeters in den nutzbareren, zur Schiesspulverbereitung einzig brauchbaren Kalisalpeter, der unter diesen Umständen fast vollkommen chlorfrei wird 331. Grenzen der Prüfung auf Natrongehalt durch die Flammenfärbung vor dem Löthrohre 332. Der Verf. empfiehlt zur quantitativen Bestimmung Verpuffung mit Schwefel und Chlornatrium oder Gaspulver und Berechnung des relativen Basegehaltes aus der Schwefelsäure, *ebend.* Vortheile der Bestimmung der Säure in ähnlichen Gemengen zur Ermittelung der Basequantitäten, *ebend.*

2) Ueber die Cementation des Eisens mittelst des Kohlenwasserstoffgases, vom O. B. Ing. und Prof. Dufrénoy zu Paris. S. 333—335.

Macintosh's erfolgreiches Verfahren wird beschrieben.

3) Ueber den Betrieb des Cupolofens zu Rübeland am Harz mit erhitzter Gebläseluft, vom B. C. Dr. Hartmann. S. 335—337.

Einrichtung dieses Ofens und seines Betriebes 335. Gefahren der Wasserregulatoren beim Blasen mit erhitzter Luft, *ebend. Anm.* Der Betrieb ist mit gegen 258° R. erhitzter Luft für dasselbe Gewichtsquantum Kohle mehr als verdoppelt 336. Einfache Vorrichtung, um den Druck der erhitzten Luft in der Nähe der Düse zu messen.

4) Fortschritte in der Kunst, mit erhitzter Gebläseluft und mit rohen Brennmaterialien in Schachtöfen zu schmelzen, mitgetheilt von W. A. Lampadius. S. 337—339.

Grosse Ersparniss an Brennmaterial, nachgewiesen durch den Betrieb eines Blauofens zu Plons in der Schweiz, nach Mittheilungen des Eisenwerkbesitzers, Herrn Neher 337. Störungen des Ofenganges beim Hinzulassen von kalter Luft 338. Vorrichtung, die Luft durch die Gichtenflamme zu erhitzen und Vortheile der Anwendung des Holzes in Form von Würfelstücken, wobei die Schachte ihre runde Form behalten können, *ebend.*

5) Ueber das Bronziren der Flintenläufe. S. 339—340.

Mit einer Art von Seife Spiessglanzbutter und Olivenöl, mit einem Gemenge von Salpetersäure, Stahltinctur und Kupfervitriol und durch Schwefeldämpfe.

6) Ueber nachtheilige Verunreinigungen einiger pharmaceutisch-chemischen Präparate, namentlich mit Arsenik, vom Prof. Dr. Wackenroder. S. 340—342.

Warnung vor mit Arsenik verunreinigter Schwefelsäure, welche eine gleiche schädliche Verunreinigung bei einer Menge anderer pharmaceutischer Präparate bewirken kann 340, dahin gehört auch die von Bärwald und Wittstock neuerdings beobachtete

Verunreinigung des Phosphors mit Arsenik, *ebend.*, indem keine arsenfreie Phosphorsäure aus Knochen mit solcher Säure darzustellen ist 341. Ein gleiches gilt von der Weinsteinsäure, *ebend.*, die, selbst in grossen schönen Krystalldrusen auch bleihaltig gefunden wird 342. Verunreinigung einer *reinen* Schwefelsäure mit Arsen, Blei und salpeteriger Säure, und die hieraus hervorgehende Nothwendigkeit, die fabrikmässig bereiteten pharmaceutisch-chemischen Präparate fortwährend sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen, *ebend.*

7) Analyse der Harnsäure, von Just. Liebig. S. 342 — 344.

Die ungemein grosse Menge von Stickstoffoxydgas, welche diese Säure bei der Analyse liefert, erklärt die abweichenden Resultate der verschiedenen Chemiker 343. Bestimmung des Kohlenstoffs und Bestätigung der Stickstoff-Bestimmung durch Kodweiss 343. Stöchiometrische Zusammensetzung 344. Die bisher bekannten Salze sind hiernach saure, *ebend.*

8) Schwarze Cochenille, von Haenle. S. 344.

Die Cochenille wird mit $^1/_8$ weingeisthaltigem Wasser geschüttelt, und dann mit Mimosenschleim behandelt.

Sechstes Heft.

Mineralogische Chemie. S. 345 — 375.

I. Ueber die Phosphorsäure und die natürlich vorkommenden phosphorsauren Verbindungen, von Boussingault. S. 345 — 350.

Geschichtliches über die Umwandlung der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure 345. Wichtigkeit dieser Entdeckung in Bezug auf Geognosie und Geologie 346. Verfahren des Verf., um die Phosphorsäure aus ihren verschiedenen natürlich vorkommenden Verbindungen abzuscheiden 346. Sowohl in den Phosphaten der Bildungen von vermeintlich vulkanischem Ursprung, als den übrigen Fossilen, wurde stets nur gewöhnliche Phosphorsäure aufgefunden 347. Verzeichniss der von dem Verf. untersuchten natürlichen Phosphate, *ebend.* Selbst der Apatit vom Vorgebirge Gates, aus einer für Lava angesprochenen Gebirgsart, enthält ebenfalls nur gewöhnliche Phosphorsäure, *ebend.* In der That werden mehrere Phosphate durch Glühen nicht in pyrophosphorsaure Verbindungen umgewandelt, wie z. B. phosphorsaures Blei, Silber (was schon Stromeyer bemerkt hat) und vielleicht alle unlösliche Phosphate, so wie die unlöslichen Pyrophosphate sich ebenfalls nicht durch Wasser zu Phosphaten zurückbilden lassen 348. Ermittelung der Tem-

peraturgrenze der Umwandlung der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure 349. Hieraus geht hervor, dass die Temperatur bei der Vereinigung der Säure mit den Basen in den Phosphaten der Gänge den Siedepunkt des Quecksilbers nicht überstiegen haben könne, dieselben nach ihrer Bildung aber sehr wohl einer viel höheren Temperatur ausgesetzt gewesen sein können 348. 350.

II. Ueber die Zersetzung der vulkanischen Fossile und ihre Umwandlung in Porzellanerde, von J. Fournet. S. 350—375.

I. *Auseinandersetzung und Widerlegung der hauptsächlichsten Theorieen der Bildung der Porzellanerde.* — Gleich dem Feldspath 350 erleiden auch andere Kieselgesteine vulkanischen Ursprungs eine analoge Umwandlung, deren Ursache indess noch dunkel ist 351; denn Alluau's und Vauquelin's Erklärungen durch Entbindung des Alkalis in Folge der Einwirkung von Wasser, *ebend.*, sind, wenn auch Selb's Einwürfe nicht treffen 352, dennoch unvollständig, wie bereits Gehlen gezeigt hat, *ebend.*, dessen 353 und Voith's geistreiche Annahme einer Art elektrischer oder galvanischer Contactwirkung 354, wobei das Wasser eine Hauptrolle spiele 353, zwar durch viele Beispiele des Vorkommens der Porzellanerde, wo eine Verschiedenheit der sich berührenden Gesteine deutlich hervortritt, bestätigt zu werden scheint 354, im Allgemeinen aber, da eine solche Verschiedenheit häufig fehlt 355, und selbst die gleichartigsten Gesteine verwittern 356, verworfen werden 355, oder wenigstens auf die eigenthümliche Elektricität der kleinsten Körpertheilchen (Molecular- oder Krystall-Elektricität) ausgedehnt werden muss 356. Warnung vor allzusehr ausgedehnter Anwendung von Becquerel's interessanten Entdeckungen auf Erklärung des Bildungsprocesses durch Galvanismus, *ebend.*

II. *Erscheinungen, welche die Gesteine bei ihrem Uebergang in Porzellanerde darbieten.* — Der chemischen Wirkung äusserer Agentien geht jederzeit eine, davon unabhängige 356 und jene, die sich z. B. durch die Oxydation des Eisens wahrnehmbar macht 357. 358, erst bedingende, mechanische Wirkung, die sich durch feine Zerklüftung äussert, vorher 356. Verfolgung dieser Erscheinung bei den Basalten, *ebend.*, Phonolithen und Trachyten 357, den Graniten und Porphyren 358, die sich durch kugelige Absonderungen ausspricht 356. 358. 359, welche sich in unlängst aus dem Ofen gekommenen Glättenmassen 357 gewissermaassen aufbläht und in concentrischen Lagen abschiefert 356, ehe sie ganz zu Pulver zerfallen 357. Die kugeligen Massen sind bisweilen so gross, dass sie (wie z. B. der basaltische Langenberg bei Bonn) isolirte Felsen bilden, *ebend.*, und die sogenannten *roches branlantes* sind aus demselben Gesichtspunkte zu betrachten 359. Verschiedene Zonen an verwitterten Granitmassen beobachtet 358. Salzige Efflorescenzen 358 (369).

Die constituirenden Bestandtheile behalten meist ihre respective Lage, *ebend.* Modifikationen der obersten Lagen durch Regenwasser, wodurch die Porzellanerde, vermöge Alkaliverlustes, strengflüssiger wird 359. Die Verwitterung beginnt bei vulkanischen Gesteinen von Aussen, setzt sich aber mit in die Tiefe fort und ist, *ebend.*, was durch Beispiele nach der Förderung an der Luft zerfallender Granitblöcke nachgewiesen wird 360, viel allgemeiner als man glauben sollte 359. —

III. *Erklärung des Verwitterungsprocesses.* Die atmosphärischen Temperatur-Veränderungen können nicht die Ursache sein 360, vielmehr sei die Erklärung, in Erwägung von G. Rose's Untersuchungen über das Verhältniss des Augits zu den Hornblenden, und eines Ausspruches von Berzelius über Zustandsveränderung gewisser Körper beim Glühen 361 an die Lehre vom Dimorphismus und der Isomerie anzuschliessen, wovon die glasige und emailartige arsenige Säure ein so schlagendes Beispiel liefere 362. In dem vulkanischen Gesteine habe wahrscheinlich, je nach der Schnelligkeit des Erkaltens, zweierlei Art von Bewegung Statt, eine rasch erfolgende Massen-Zusammenziehung und langsam erfolgende innere Struktur-Ausbildung 361, so dass die ersteren, zur Verwitterung besonders geneigten, in einer Art gezwungenen Zustandes 363 oder unbeständigen Gleichgewichtes ihrer Partikeln sich befinden 364. Dem scheinbar widersprechende Thatsachen 362 bezieht der Verf. auf das unter gewissen Einflüssen unmerkbare Verschwinden der eigenthümlichen Eigenschaften gehärteter Metalle, gekühlter Gläser u. s. w., und vergleicht das Abschiefern dieser letztern in sehr dünne, irisirende Schüppchen mit jener feinen Zerklüftung vulkanischer Fossile 363.

IV. *Produkte der chemischen Zerlegung.* — Die Analysen der Porzellanerden lassen sich, nach den davon abgeleiteten Formeln, in zwei Gruppen theilen 363, von denen die erste, wie schon Berthier fand, A Si 364, die andere, *ebend.* A_2 Si_4 entspricht 366. Diese letztere kann vielleicht als noch nicht vollständig verwittert betrachtet werden, ist jedoch sehr beständig, *ebend.* Das chemisch verbundene Wasser in der zweiten Gruppe entspricht 2 Aequ., von Berthier's Halloïsit daher nur durch 1 Aeq. Aq. weniger verschieden 367. Vielleicht auch als eine Verbindung von Thonerdesilikat oder dessen Einfach-Hydrat mit Zwiefach- oder Einfach-Thonerdehydrat zu betrachten, *ebend.* Nicht so einfache Verhältnisse gewährt die erste Gruppe, vielleicht in Folge hartnäckig adhärirenden Wassers 368. Eigenthümliches Erhärten mancher Arten, im frischen Zustande weicher, Porcellanerden an der Luft, was auch bei einigen anderen Fossilen vorkommt, und die Dauerhaftigkeit der Bauten, wo jene als Mörtel angewandt werden, erklärt, *ebend.* Die basaltischen, die Hornblende-Gesteine, die Serpentine u. s. w. erleiden ähnliche Modifikationen 369. —

V. *Chemische Wirkungen, denen man die Umwandlung der vulkanischen Gesteine in Hydrosilikate zuschreiben kann.* — Vorübergehender salziger Geschmack beim Beginn des Verwitterns 369 (358). Das Wasser, wie wichtig auch seine Rolle dabei sein mag, kann die Entfernung des Alkalis mit dem grössten Theile der Kieselerde nicht erklären, dazu gehört die überwiegende Verwandtschaft einer Säure, vielleicht Kohlensäure 370. Beweise ihrer, wenn auch langsamen, doch mächtigen Einwirkung auf die Gesteine 372. Bloslegung der krystallinischen Struktur des Schwerspaths durch Einwirkung kohlensaurer alkalischer Wasser, *ebend.*, und Zersetzung von Talkschiefer durch dasselbe 373. Auch andere Salze können durch doppelte Verwandtschaft in ähnlicher Weise zersetzend wirken und dadurch zu grossen Reihen von Fossilien neuerer Bildung, insbesondere hydratischer Silikate, Veranlassung geben 370. 373, deren künstliche Bildung, welche bei vielen Fossilien vulkanischen Ursprungs bereits gelungen, eine noch zu lösende Aufgabe ist 374. Eisen- und Manganoxydul befördern durch Störung der Neutralität, in Folge ihrer höheren Oxydation, diese Zersetzung im hohen Grade 370. Kalk- und bittererdehaltige Feldspathe widerstehen der Verwitterung am meisten, *ebend.* Die Kieselerde wird wahrscheinlich im gallertartigen Zustande abgeschieden und vom Wasser fortgeführt 370. 371. Analogieen dieser theilweisen Zersetzung von alkalischen Thonerdesilikaten durch Kohlensäure 371. —

Allgemeine Bemerkungen. — Die durch Neigung zum Dimorphismus zu erklärende Verwitterung, welche eine nachfolgende chemische Zersetzung vorbereitet, lässt sich auch bei vielen anderen Körpern nachweisen, wovon hier nur noch der prismatische und kubische Schwefelkies, der prismatische Kalkspath (Arragonit) und der rhomboëdrische, der Granat (unreife Granaten) und Idocras 374, der Laumonit, Leucit und Peridot in Bezug auf das wechselseitige Verhältniss ihrer mehr oder minder leichteren Zersetzbarkeit hervorgehoben werden 375.

Pflanzenphysiologie und organische Chemie. *S. 376 — 407.*

I. Fortgesetzte Versuche und Erfahrungen über die Wirkung gebrannter erdiger Fossilien auf die Vegetation, vom B. C. R. Prof. W. A. Lampadius. S. 376 — 382.

Art der Anstellung dieser Vegetationsversuche mit Roggen 377 in rohem 378 und gebranntem Gneus, rohem 379 und gebranntem Porphyr und fruchtbarer Ackererde und deren Resultate 380. Beschaffenheit der Meteorwasser während derselben 378. Die voll-

kommenste Vegetation erfolgte in der Ackererde 380, die kümmerlichste im rohen, und mittelmässige im gebrannten Gneus; die Vegetation im Porphyr stand zwischen beiden, war im gebrannten aber wenig besser als im rohen 381. Ankündigung von Versuchen im grösseren Maassstabe mit Gemengen von gebranntem Gneus und Ackererde, *ebend.* Wie die Vegetation ohne organischen Dünger zu Stande komme, *ebend.* Woher die erhöhete Vegetationskraft in Folge des Durchglühens mancher Gesteine 382.

II. Ueber die Stärke, Auszug aus einem der Akad. der Wissenschaften zu Paris über mehrere Abhandlungen der Herren Payen und Persoz, Couverchel, Guérin-Varry und Lassaigne abgestatteten Berichte, von Dulong, Dumas, Robiquet und Chevreul, dem Berichterstatter. S. 382–396.

Erster Abschnitt. Uebersicht der älteren Arbeiten. — 1. Die Stärke in anatomischer 383, 2. in physiologischer 384 und 3. in chemischer Beziehung 385. Zweifel gegen Raspail's Ansicht, die Stärkekörnchen seien zellige Organe 385. Verschiedene Perioden der chemischen Geschichte der Stärke, *ebend.* Kurze Andeutung der Geschichte der Umwandlungen, deren sie fähig ist in der zweiten Periode und Raspail's 386, Caventou's 387, Guibourt's, Dubrunfaut's 388, Biot's und Persoz's 389, Th. de Saussure's Untersuchungen der dritten Periode 390. Synonymische Ausdrücke für das Dextrin, *ebend.* —

Zweiter Abschnitt. Kritik der neuesten Arbeiten von Payen und Persoz, Couverchel, Guérin-Varry und Lassaigne. — Die innere Substanz der Stärke ist weder Gummi noch reines Dextrin 391. Prüfung der Ansicht der Herren Payen und Persoz, dass sie eine einfache Substanz, *Amidon* 391. 395 und der des Herrn Guérin, dass sie eine Verbindung von einem im kalten und einem nur im heissen Wasser löslichen Stoffe, dem *Amidin* und *Amidein*, sei 393. Constitution der Tegumente 395. Welche Versuche noch anzustellen sind, um unsere Kenntniss über diese Punkte fest zu stellen 395.

III. Ueber den Einfluss der Elektricität auf das Keimen, von Charles Matteucci. S. 396–398.

Nachweisung der Entwickelung von Essigsäure beim Keimen verschiedener Saamen im kohlensauren Kalke 397 (vgl. 404). Wiederholung derselben Keimungsversuche im Kreise einer galvanischen Säule, an deren negativem Pole das Keimen vorzugsweise schnell eintrat 397. Vergleichende Keimungsversuche in verdünnten Säuren und Alkalilösungen, welche die keimungfördernde Kraft dieser letzteren beweisen 398, woraus die Erscheinungen an der Säule zu erklären 397. Am ungünstigsten erwies sich die Essigsäure unter den Säuren 398. Auch in den alkalischen Lösungen reagiren

die keimenden Saamen sauer, *ebend.* Salze, welche die Keimungsfähigkeit zerstören 398. Im Galläpfelaufguss geht das Keimen aber wie im Wasser von Statten, *ebend.*

Nachschrift. S. 398—405.

Auszug aus Becquerel's Abhandlung über *Anwendung der elektro-chemischen Kräfte auf die Pflanzenphysiologie.* — Ueber die Dunkelheit des Einflusses der atmosphärischen Elektricität auf die Vegetation und die Nothwendigkeit, beim Studium desselben nur sehr schwache Ströme wirken zu lassen 399. — §. 1. *Ueber den Einfluss, den die Wände der Röhren und Gefässe von kleinem Durchmesser mit Flächen von beliebiger Natur auf die elektro-chemischen Wirkungen ausüben* 399. Versuche, welche eine eigenthümliche Art elektro-chemischer Thätigkeit nachweisen 400, die der Verf. *elektro-capillo-chemische* nennt und zur Erläuterung der organischen Secretionsprocesse benutzt 401. Eine Menge noch unerklärter Erscheinungen, von denen mehrere hervorgehoben werden, sei wahrscheinlich darauf zu beziehen, *ebend.* — §. 2. *Ueber einige freiwillige Zersetzungen.* Ammoniakbildung in destillirtem Wasser durch blosses polirtes Zink 401, oder andere leicht oxydable Metalle erzeugt 402, was auf ähnliche Wirkung in der organischen Natur schliessen lasse, und den Stickstoffgehalt in vielen Vegetabilien erklären könne, *ebend.* Zersezzungserscheinungen bei schwefelsauren Salzlösungen durch metallisches Eisen vielleicht im Grossen anwendbar zur Soda- und Pottaschen-Bereitung 402. Allgemeine Sätze, die sich daraus herleiten lassen 403. — §. 3. *Ueber die Wirkung eines einzigen Volta'schen Paares auf die Zusammensetzungen organischen Ursprungs*, sie mögen Leiter der Elektricität sein oder nicht 403. Art ihrer Wirksamkeit und deren Anwendung zu elektro-chemischen Analysen, *ebend.* — §. 4. *Ueber Betrachtung des Saamenkorns als einen elektro-negativen Apparat und über einige beim Keimen und bei der Vegetation erzeugte Wirkungen* 404 (vgl. 397). Entwickelung einer Säure, und zwar meist Essigsäure, dabei, *ebend.*, die der Entstehung der gewöhnlichen Essigbildung nicht wohl zu vergleichen ist, *ebend.* Elektro-chemische Combinationen mit organischen Substanzen 405, und Orioli's angeblich erfolgreiche Anwendung dieses Princips auf Heilungen durch Galvanismus 405.

IV. Ueber die Existenz des Ammoniaks in den vegetabilischen Alkalien, von Charles Matteucci. S. 405—407.

Zerlegung des Narkotins und Morphins durch eine einfache Kupferzinkscheibe, wobei Reaktionen auf Ammoniak sich kund gaben, wesshalb der Verf. auf das Vorhandensein desselben in den Pflanzenbasen schliesst 407.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 408.

Ueber die Befreiung des Runkelrübenzuckersafts vom Kalk, von J. W. Dobereiner. S. 408.

Kuhlmann's Methode erscheint dem Verf. unpraktisch: er wende schwefelsaure Thonerde an; vielleicht sei auch kohlensaures Ammoniak oder kohlensaure Magnesia anwendbar, das schwefelsaure Zinkoxyd wirke nicht besser als das Thonerdesalz.

Siebentes Heft.

Zur analytischen und mineralogischen Chemie. S. 409 — 438.

I. Ueber einige neue Doppelsalze, als phosphorsaures Ammoniak-Eisenoxydul, arsensaures Ammoniak-Eisenoxydul und paraphosphorsaures Natron-Ammoniak-Manganoxydul, von Dr. Fr. Jul. Otto in Braunschweig. S. 409—426.

Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak 409. Schwierigkeiten seiner Darstellung 410 und Methode, welche endlich zum Ziele führte 411. Essigsaures Kali zur Scheidung des Eisenoxydes vom Eisenoxydul empfohlen 410. *Anm.* Eigenschaften dieses Doppelsalzes 412. Analyse 413. Ueber die Bestimmung des Ammoniakgehaltes, *ebend.* Zusammensetzung 414. — *Arsensaures Manganoxydul-Ammoniak* bietet bei seiner Darstellung keine Schwierigkeiten dar 415. Dessen Eigenschaften, *ebend.* und Zusammensezzung 416. Anomalien in Betreff des Wassergehaltes, mit Rücksicht auf Wach's Untersuchungen über analoge arsensaure Doppelsalze, *ebend.* Ein arsensaures Ammoniak-Eisenoxydul darzustellen gelang nicht 417. — *Paraphosphorsaures (Pyrophosphorsaures) Natron-Ammoniak-Oxydul.* Darstellung und Eigenschaften 418. Analyse 419 und deren Schwierigkeiten 418. 419. Das pyrophosphorsaure Manganoxydul wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt 420. Ausgezeichnet schönes und weisses phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul, *ebend.* 421. Wiederholte Analysen, erste 421, zweite 422 und dritte 423. Endresultate 424, welche Graham's Ansicht über die Phosphorsäuren bestätigt 425. Ein wahrscheinlich metaphosphorsaures Salz (Wach) 426.

II. Ueber die Anwendung der unauflöslichen Salze, als Scheidungsmittel in der chemischen Analyse, von Horace Demarcay. S. 427—438.

Vortheile der unlöslichen Carbonate in dieser Beziehung 427. 429. Welche Metalloxyde vorzugsweise davon niedergeschlagen

werden, und von welchen sie dadurch abzuscheiden sind 428, jedoch nur in der Kälte, *ebend.* 434. Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul und Kobalt durch die Carbonate des Natrons und Ammoniaks in der Hitze 428, die jederzeit gelingt, wenn mit Sorgfalt die Neutralität beobachtet wird (Herschel) 429. Vorzüge der erdigen Carbonate, *ebend.*, unter welchen der kohlensaure Baryt und Strontian die meisten Vortheile gewähren 429 und namentlich bei Scheidung des Eisenoxyds von den Kobalt-, Mangan- und Nickeloxyden nichts zu wünschen übrig lassen 430. Auch die Darstellung eisenfreien Ceroxyduls gelang vollständig dadurch 431. Vorkommen von metallischem Eisen im Cerit 430. Besonders geeignet ist diese Methode zur Zerlegung von aus Eisen, Thonerde und Mangan bestehenden Fossilien 431. Auch kann das Wismuth von Kupfer, Blei, Mangan und Nickel leicht dadurch getrennt 431, und die Analyse von Kobalterzen in dieser Weise bequem bewerkstelligt werden 432. *Anm.* Ein gleiches gilt vom Antimon- und Zinnoxyd und von der Prüfung verschiedener Legirungen derselben mit Blei, Kupfer u. s. w., wie auch von der Scheidung des Antimonoxyds vom Zinnoxydul 432, ferner von der Scheidung des Chromoxyds und der Quecksilberoxyde aus ähnlichen Verbindungen 433. Ueber den Einfluss der Temperatur auf diese Zerlegungen 434 (vgl. 428). Die Chlorüre des Kobalts, Nickels, Mangans, Zinks und Kupfers werden durch die erdigen Carbonate in der Hitze ebenfalls gefällt, *ebend.*, namentlich in einer Temperatur über 60° 435. Auch der phosphorsaure Kalk schlägt dieselben nieder 434. Alle elektro-positive Metalloxyde und deren Carbonate und Phosphate lösen sich in kochender Salmiaklösung 435. Die Scheidung der Oxyde des Kobalts vom Nickel und Mangan gelingt durch andere Oxyde und gab kein befriedigendes Resultat, *ebend.* Verhalten des Quecksilberoxyds zu den Chlorüren 435 und salpetersauren Salzen mehrerer Metalle 436. Fällung des salpetersauren Kobalts und Nickels und Zinks durch basisch-salpetersaures Blei und durch Zinnoxydul, *ebend.* Die Scheidung des Zinkoxyds vom Kobalt- und vom Nickeloxyde gelang so wenig, wie durch kaustisches Kali 436, auch beim Kochen mit kohlensaurem und chlorichtsaurem Natron, *ebend.* Dasselbe gilt vom Kobaltoxyde 437. Auch schwaches Glühen des salpetersauren Zinks und Nickels führte, der Hartnäckigkeit wegen, womit das Zinkoxyd dem Nickelhyperoxyd anhängt nicht zum Ziele 438. Auch erleichtert Salmiak die Scheidung des Zinkchlorürs vom Nickelchlorür durch Sublimation nicht, *ebend.* Bedeutende Stabilität des Nickelhyperoxyds in alkalischen Lösungen 437.

Zur Haus- und Landwirthschafts-Chemie.

S. 439 — 465.

1. Versuch einer wissenschaftlichen Begründung der

Zimmerheitzung und eine darauf gegründete vortheilhafte Ofen-Construction, von Moritz Meyer. S. 439—448.

Forderungen der Aufgabe 439. Schwierigkeiten der Erfüllung derselben, welche dem Baumeister anheim fallen 440. Principien in Hinsicht auf das Brennmaterial und der zur Verbrennung erforderlichen Menge von Sauerstoff, *ebend.*, auf die Art des Luftzutritts und dabei concurrirendes Wasser in flüssiger oder in Dampfform 441. Die vortheilhafteste genau zu regulirende Heitzmethode würde die mit Kohlenwasserstoff sein 442. Schwierigkeiten bei unseren gebräuchlichen Brennmaterialien, *ebend.* Ueber die verschiedenen Arten der Mittheilung der Wärme beim Heitzen durch Kamine und durch Oefen, und deren Verschiedenheit in Hinsicht auf schnelle oder auf dauernde Zimmerheitzung 443. Bedingungen, welche die Ofenconstruction zu erfüllen hat 444. Rücksichten, die Ableitung der Wärme durch den Ofen selbst und den Verschluss desselben betreffend 445. Grösse des Brennraums 446. Hierauf begründete Construction der Oefen für dauernde 447 und für schnelle Heitzung 448.

II. Aufführung einer Eiskammer zur Aufbewahrung des Eises für Conditoreien, Haushaltungen u. s. w., von F. E. von Siemens. S. 448—457.

Ueber dessen grosses Eisgebäude zu Pyrmont und die Unzweckmässigkeit der Eiskeller oder Eisgruben 448. Jedes geräumige Lokal eines gewöhnlichen Gebäudes lässt sich dazu benützen 450; das Princip der Construction ist lediglich Umgebung des Eismagazins mit hinlänglich grossen Räumen, die mit schlechten Wärmeleitern angefüllt werden (Schutzwände) 449. Ueber die Wahl der schlechten Leiter, deren Trockenheit ein Haupterforderniss ist 450. Dicke der Schutzwände 451 und Erläuterung der ganzen Construction durch Zeichnungen 452. Arbeiten im und Vorrichtungen zur Ableitung der Feuchtigkeit aus dem Eismagazin 453. Aufführung der Schutzwände 454. Füllung des Magazins mit Eis und Verschluss desselben im Winter 455. Sicherung vor Feuersgefahr, *ebend.* Benutzung solcher Anlagen, die besonders den Fleischhauern grösserer Städte empfohlen wird 456, und auch grossen Haushaltungen und Landwirthschaften mannigfache Vortheile darbietet 449. 450. 457.

III. Fortgesetzte Mittheilung der Erfahrungen den Stärkezucker und den Gährungsprocess betreffend, vom B. C. R. Prof. W. A. Lampadius. S. 457—465.

I. *Erfahrungen über die Zubereitung des Stärkzuckersyrups durch Malzzucker (Diastase)* 457. Ursache des Misslingens eines ersten Versuchs und Resultate eines gelungenen 458. Der Verf. glaubt, dass die Stärke zuerst in Gummi und dann erst in

Zucker umgewandelt werde 458. 459. Verfahren im Grossen 459. Die jetzt im Handel befindlichen Stärkzuckersyrupe scheinen zum Theil solche Malzstärkezuckersyrupe zu sein, *ebend.*

II. *Fernere Erfahrungen über die Weinbereitung aus Stärkzucker* 460. Feine Blume durch einen geringen Zusatz von Himbeeren, *ebend.*, vortreffliche champagner- und rheinweinartige Stärkzuckerweine 461.

III. *Erfahrung über Rumbereitung aus Stärkzucker* 461. Der Wein mit schwarzen Johannisbeeren erhielt einen bitterlichen Geschmack, *ebend.*, lieferte aber bei der Destillation einen guten Rum 462. Kostenberechnung, *ebend.*

IV. *Erfahrungen über die Bierbereitung aus Stärkzuckersyrup* 462. Gummiartige Substanz in einen Magdeburger 464 Ansatz 464. Kostenberechnung 465. Untersuchung des erhaltenen vortrefflichen Bieres 465.

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 466—472.

1) Notiz den Magneto-Elektrismus betreffend. S. 466 — 467.

Ein um seine Axe gedrehter Magnet giebt, der Masse nach, stärkere elektrische Ströme, als ein kleines Kupferzinkpaar und Salzwasser 466. Diesen Versuch als primitiven in der Reihe magneto-elektrischer darzustellen, *ebend.* Die allgemeine Formel für alle elektro-magnetische Phänomene, durch ein alterthümliches Bild ausgedrückt, ist auch das aller magneto-elektrischen 467. Gegensatz in dem Verhalten der Multiplicatoren mit einfacher Windung 466 (aus starken Kupferdrähten) zu den gewöhnlichen Multiplicatoren mit zahlreichen Windungen bei diesen Versuchen 467.

2) Auszug aus einer Abhandlung über die chemischen Veränderungen, welche in den Körpern durch mechanische Verwitterung hervorgebracht werden, und über deren Anwendung auf die elektrischen Reibungserscheinungen, von Becquerel. S. 467 — 469.

Ein zertheilter oder mehr oder minder poröser kohlensaurer Kalk wirkt auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien 468. Beispiele, von Förderung der chemischen Zersetzungen durch Reiben und Rolle, welche der Sauerstoff der adhärirenden Luft und die Contact-Elektricität dabei spielen 468. Anwendung dieser Phänomene auf die Verwitterung der Gesteine und Folgerung daraus, dass die Entwickelung der Elektricität durch Reibung sehr häufig von chemischen Einwirkungen herrühre 469.

3) Notiz über das Fluor, von Armé. S. 469—470.

Die Kraft, mit welcher das Kautschuk den kräftigsten chemischen Agentien widersteht 469, leitete den Verf. auf die Idee, sich dieses Stoffes zur Auffangung des Fluors zu bedienen, was indessen nicht gelang, indem er davon zersetzt wurde 470.

4) Ein neues Mittel auf Zink zu schreiben, zur Bezeichnung von Gewächsen, von Henri Braconnot. S. 470—472.

Symon's Mittel, durch Schreiben mit schwarzem Zeichenstift auf Zink 470, genügte dem Verf. nicht 471. Einige Dinten, die diesen Zweck besser erfüllen, werden angegeben, die Wirkungen derselben erklärt und anderweitige Anwendungen empfohlen 471. Die Zeichenstifte der Conté'schen Fabrik 472.

5) Hydrocyanäther. S. 472.

Von Pelouze erhalten durch Zersetzung eines Gemenges von schwefelweinsaurem Baryt mit Schwefelcyankalium, nach Zeise's Weise.

Achtes Heft.

Metallurgie. S. 473—500.

I. Ueber die Darstellung des Osmiums und des Iridiums, und über die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis auf die Platinmetalle, bei Gegenwart der alkalischen Chlorüre, von J. Persoz. S. 473—478.

Umwandlung des Platinrückstandes in Schwefelmetalle durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel 474, Trennung des Eisensulphurets von denen des Osmiums und Iridiums durch Salzsäure 475. Destillation dieser letztern mit schwefelsaurem Quecksilber, wobei durch Wasserstoff zu reducirendes Iridiumoxyd zurückbleibt, *ebend.*, welches nicht blos als Schwamm, sondern auch in Barren, zur Verfertigung chemischer Geräthe, in den Handel gebracht zu werden verdiente 477. Einfache Reinigung des Iridiumoxyds, wenn es osmiumhaltig ist 476. Darstellung des Osmiums aus den verschiedenen Verbindungen, in denen es hierbei vorkommt, *ebend.* Scheidung des Platins in ähnlicher Weise, das in schönen orangerothen Nadeln zum Vorschein kommende Schwefelplatin 476 lässt sich mechanisch beinahe vollständig trennen 477. Winke, eine, grosse Vortheile für die Analyse versprechende, Chlorquelle in höherer Temperatur, durch Schmelzen von alkalischen Chlorüren mit saurem schwefelsaurem Kali betreffend 477. 478.

II. Ueber die Verdampfung des Bleies, seiner Legirungen und Verbindungen, von J. Fournet. S. 478—500.

Zweck dieser Untersuchungen 478. Art, dieselben anzustellen, *ebend.* Temperatur, welche dabei eingehalten worden 479. Verflüchtigung des metallischen Bleies, als Vergleichungspunkt, *ebend.* Reines und schwefelsaures Bleioxyd sind nicht flüchtig 479. Verhalten der *Legirungen von Blei mit feuerbeständigen* und *mit flüchtigen Metallen* in diesem Bezuge, insbesondere mit Zink, das wenig Verwandtschaft zum Blei zeigt 480; *mit Antimon*, welche sich gerade entgegengesetzt verhalten 481, indem sie verdampften, ohne die primitive Verbindung zu ändern 483; hingegen ist die primitive Verbindung *mit dem Arsen* 483 wiederum wenig beständig 484. *Schwefelblei* und dessen Zerfallen in sich verflüchtigenden Schwefel und Bleiglanz (S und Pb S_2 und in zurückbleibende Subsulphurete Pb S und Pb_2 S) 486. Verhalten bei grösserem Schwefelzusatz, *ebend.*, und beim Zusatz von Schwefelmetallen und zwar solchen, deren Metalle grössere Verwandtschaft zum Schwefel als das Blei besitzen, und die flüchtig sind, wie *Schwefelarsen* 487, welches die Verdampfung bedeutend vermehrt, *ebend.*, nach beigebrachter Formel 488. Das *Schwefelquecksilber* hinterlässt eine grössere Menge reines Blei 489. Verhalten mit Schwefelmetallen minder flüchtiger Metalle, wie *Schwefelantimon* 489. Zersetzung und Verdampfungsformel 490. Bildung von Zinkenit und vollständige Verdampfung des Bleies beim Ueberschusse von Schwefelantimon 490. *Schwefelwismuth* 491. *Schwefelsilber*, welche sich analog verhalten 492. Verhalten mit Schwefelmetallen, die vom Blei nicht entschwefelt werden, und zwar einigermaassen flüchtige, als *Schwefelzinn* 492. Bestreben des Schwefels, zwischen Zinn und Blei sich gleichmässig zu vertheilen 493. Ferner mit feuerbeständigen, als *Schwefelkupfer*, welches am meisten 493, und *Schwefeleisen*, welches ein wenig minder die Verdampfung des Schwefelbleies beschränkt 494, in Folge der vereinten Wirkung energischer Verwandtschaft mit einer gewissen Feuerbeständigkeit 495. Der metallische Regulus wird vom Stein eingesaugt 494. *Schwefeleisen im Maximo* reisst mit dem sich verflüchtigenden Schwefel eine grössere Menge Blei hinweg, *ebend.* Der zurückbleibende Stein besteht aus Doppel-Sulphureten 493. 495. *Schwefelbaryum* und schwefelsaurer Baryt mit Kohle lassen noch mehr Schwefelblei entweichen und reduciren gar kein Blei, sondern hinterlassen ein Doppel-Sulphuret 496. Verhalten von Bleioxyd und Schwefelblei oder schwefelsaurem Bleioxyd, *ebend.* Noch bedeutender wird die Verdampfung mit *Schwefelzink*, welches gar keine Verwandtschaft zum Schwefelblei zeigt 496, demnach, mit Ausnahme von ein wenig durch Kohle zersetzter Blende, fast nur wie ein poröser Körper wirkt 497. *Schwefeleisen* in Verbindung mit *Schwefelzink* angewandt bildet ein Dreifach-Sulphuret, ohne Bleiausscheidung, bei

gewöhnlicher Verdampfung 498. Ueber den Einfluss, welchen veränderte Temperaturverhältnisse auf die Resultate dieser Versuche ausüben können, mit Rücksicht auf die Verwandlung von Schwefel- wie auch verschiedener Sauerstoffsalze, als selenigsaures Blei 498, Selenarsen u. a. in basische Verbindungen 499. Uebersicht der Erfahrungen von Descostils (vgl. 485) über die Verdampfung des Bleiglanzes bei gleichzeitigem Einströmen von Gasen, als atmosphärischer Luft, Wasserdampf, welcher theilweise zersetzt wird, ferner kohlensaures, schwefeligsaures und Wasserstoffgas, welches den Bleiglanz, in scheinbarem Widerspruche mit Rose, zum Theile zersetzt 499. Wie dieser Widerspruch zu lösen 500. Wie ein Gemenge von Luft und schwefeligsaurem Gase wirkt, und Andeutungen, wie ohne Anwendung von metallischem Eisen ein vortheilhaftes Ausschmelzen des metallischen Bleies aus dem Bleiglanz zu erzielen, *ebend.*

Mittheilungen vermischten Inhalts. S. 501—526.

1) Auszug aus dem Programm der Holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1834. S. 501 — 517.

Preisvertheilung, auch Wiederholung früherer Preisfragen 501 und Aufstellung neuer zur Beantwortung vor dem 1sten Januar 1836 505. Wiederholung früherer Preisfragen zur Beantwortung vor dem 1sten Januar 1835 509.

2) Analyse eines widernatürlich gebildeten Ochsenzahns, vom Geh. Hofr. und Commandeur Wurzer. S. 517 — 519.

Beschreibung dieses Zahns 517. Resultate der Analyse und qualitative Prüfung einiger darin gefundenen Haare 518.

3) Chemisch-technische Notizen, von Dr. L. F. Bley. S. 519.

Heidelbeerwein, moussirendes Birkenwasser 519, Wein aus Fliederbeeren, Himbeeren; Chromgelb; Platinmohr 520, künstlicher Arack, Bremergrün, Wienergrün 521, Berggrün, krystallisirtes essigsaures Kupfer 522, Bleichen des Wachses 523.

4) Das Gehirn, aus chemischem und physiologischem Gesichtspunkte betrachtet. S. 523—524.

Nähere Bestandtheile der Gehirnsubstanz und relatives Verhältniss des Phosphorgehalts in den Gehirnen Gesunder und Geisteskranker nach Couërbe.

5) Freiwillig verkohltes Getraide. S. 524—526.

Chemische Prüfung 524 und Für und Wider der Ansichten über Natur und Ursache dieser Umbildung 525. Anderweitige Beobachtungen, die hier anzureihen 526.

Berichtigungen.

Bd. I. S. 33 Z. 5 v. o. statt: durch kaltes Auspressen, l. durch Auspressen der mässig erwärmten Saamenkerne.

Bd. II. Heft 4 S. 274 Z. 3 v. u. l. so wird es von Oxalammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, sonst aber von keinem der Reagentien etc. statt: so wird es von keinem.

Ebd. S. 275 Z. 2 l. 10,002 zu 10,000.

Uebrigens ist der Notiz über das hohensteiner Wasser, einer brieflichen Nachricht des Hrn. Hofr. Döbereiner zufolge, beizufügen, dass in dem von jenem Mineralwasser abgesetzten Eisenoxyd Quellsäure enthalten sei.

Heft 5 S. 312 Z. 14 l. und die in einem Oelbade liegt statt: und in ein Oelbad geht.

S. 314 Z. 13 l. über ihren Siedepunkt erhitzt statt: über den Siedepunkt des Wassers erhitzt.

S. 315 Z. 15 l. in Kalilauge aufgenommen, statt: mit Kalilauge wieder aufgenommen.

Z. 7 v. u. l. in statt: bei.

S. 316 Z. 1. l. so viel statt: viel.

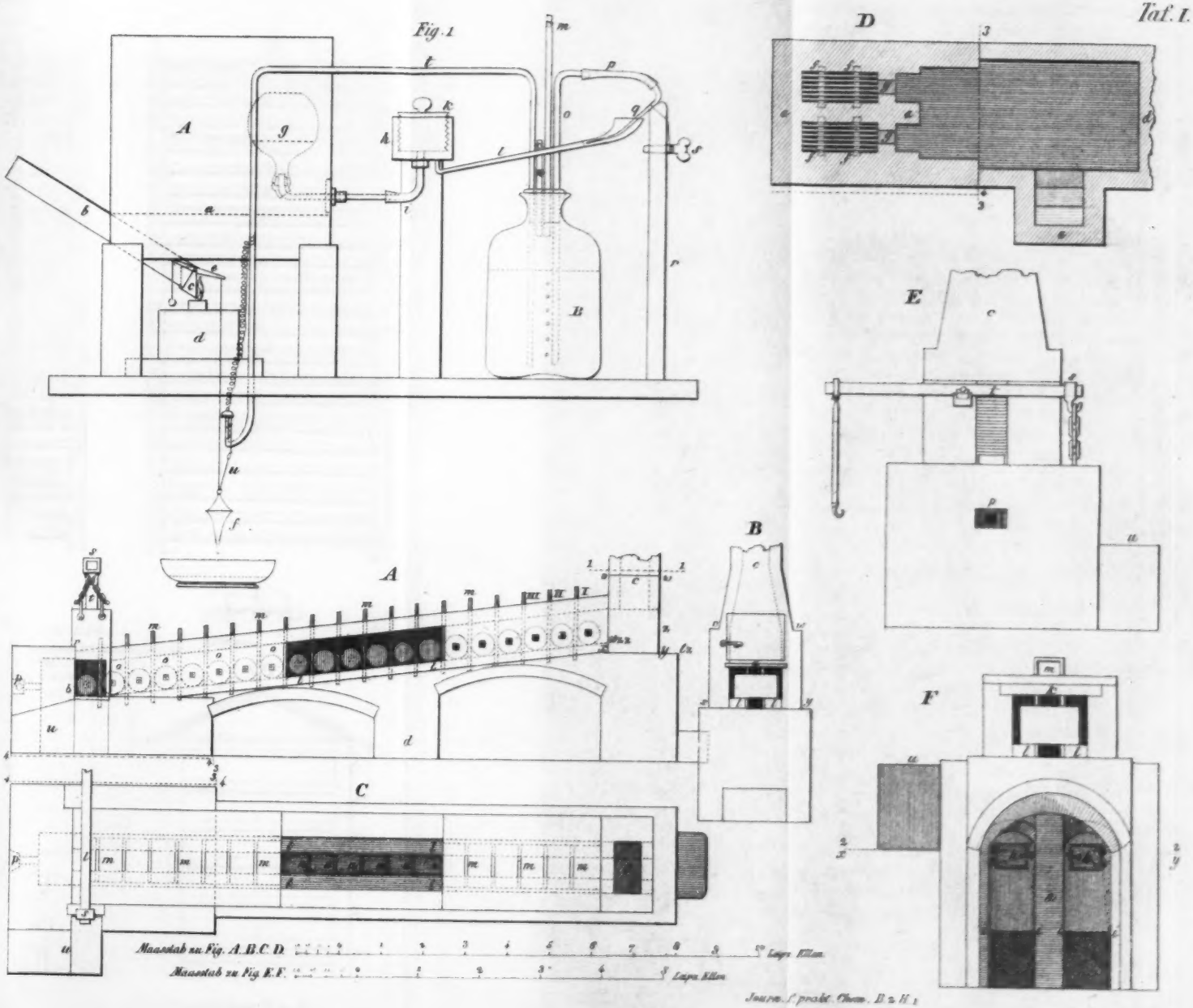
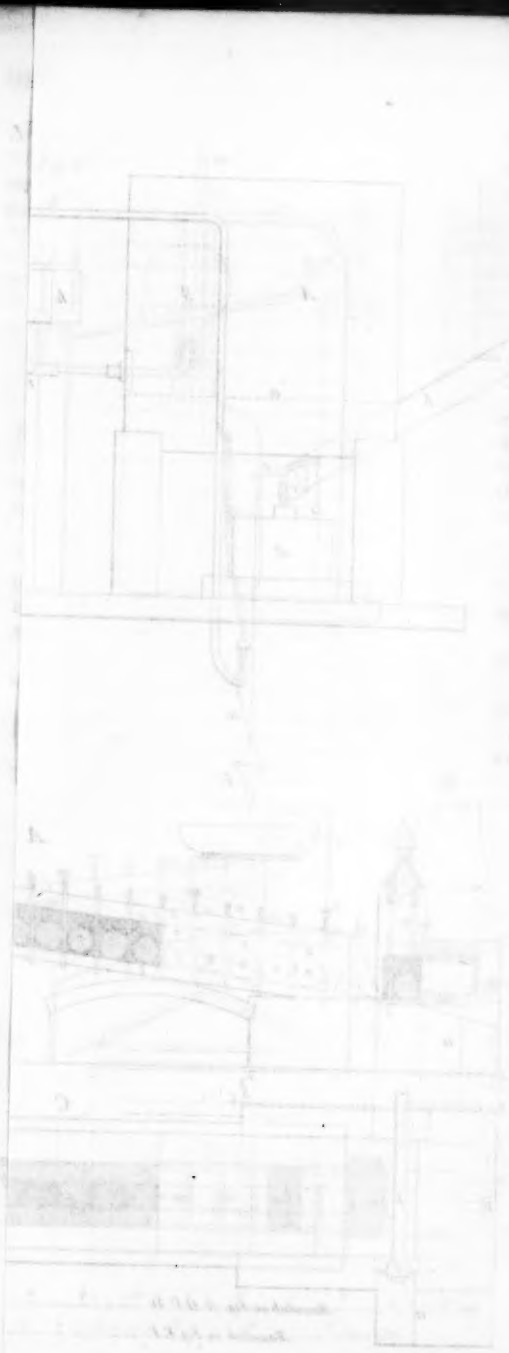
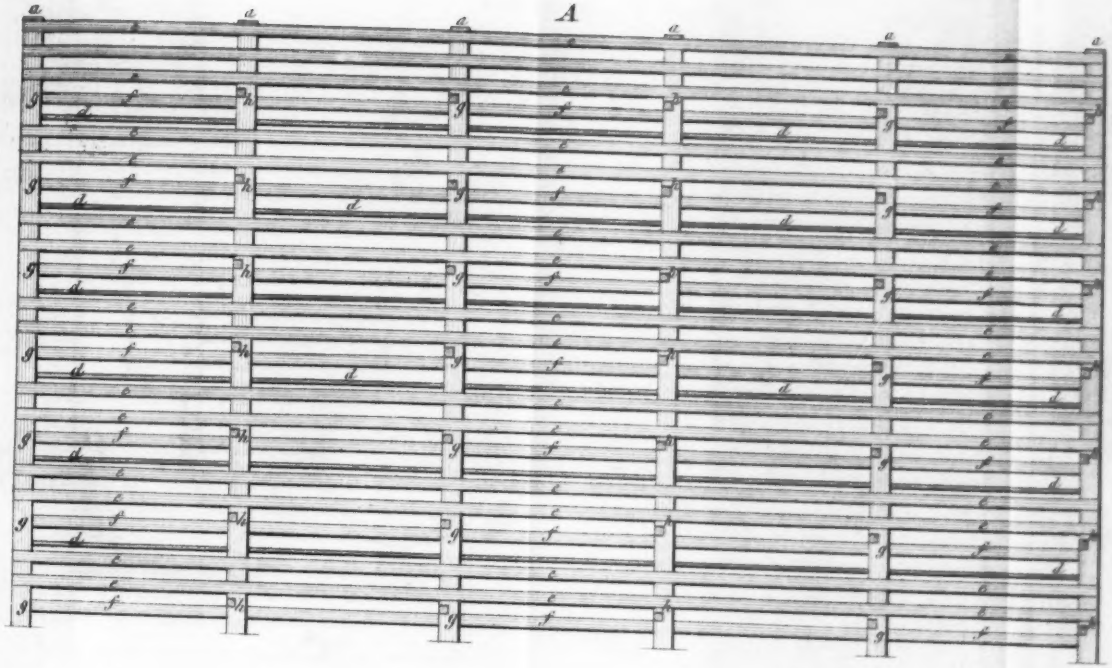


Fig. 1
A
B
C
D
E
F
Maasstab zu Fig. A.B.C.D
Maasstab zu Fig. E.F.
Journ. f. prakt. Chem. B. 2. H. 1

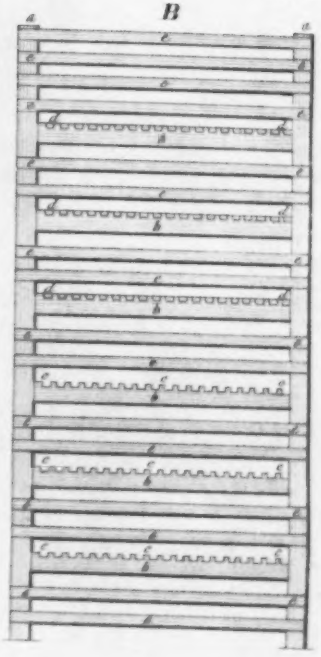
Taf. I.



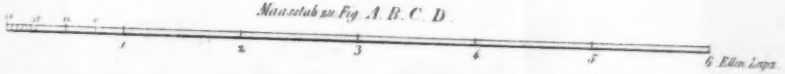
A



B

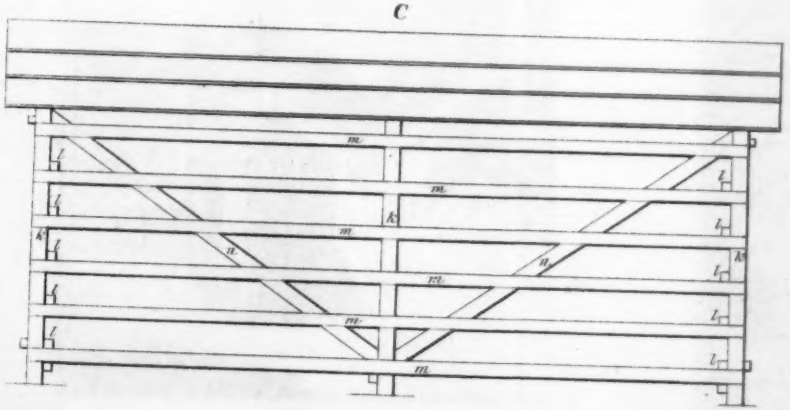


Maasstab zu Fig. A. B. C. D.

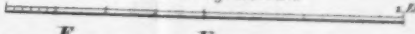


6 Ellen Lapx.

C

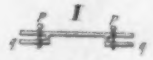


Maasstab zu Fig. E. F. G. H. I.



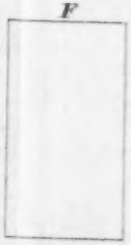
1 Ellen Lapx.

I

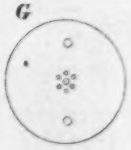


E

F

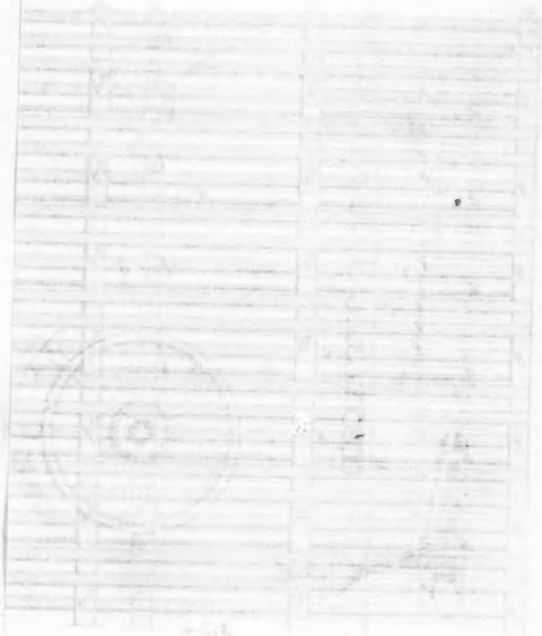


G



H

D



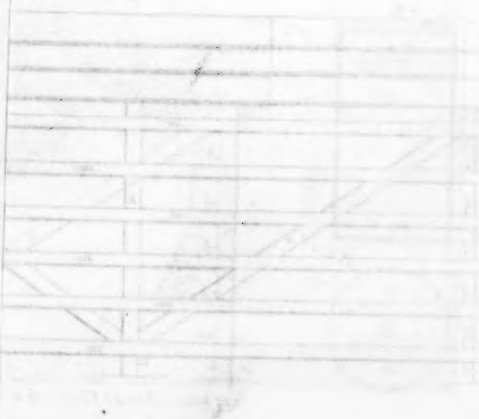


Fig. 1

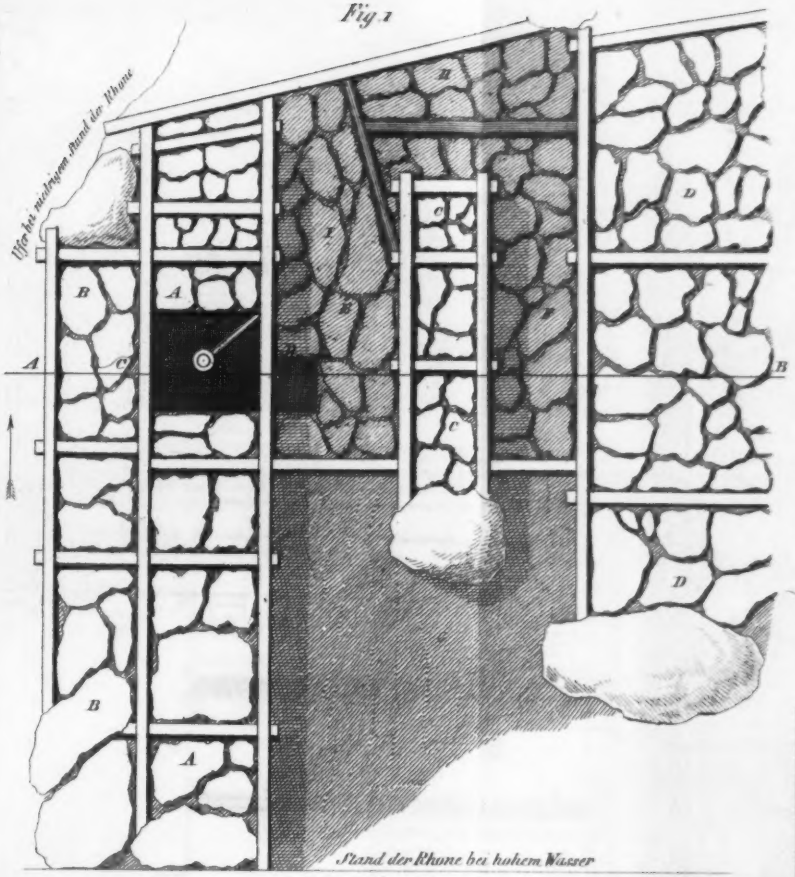


Fig. 2

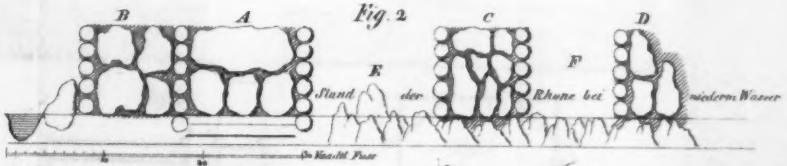


Fig. 6

Fig. 3

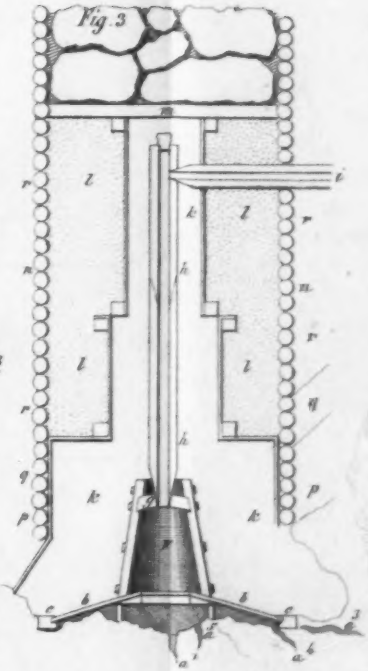


Fig. 4

Fig. 5

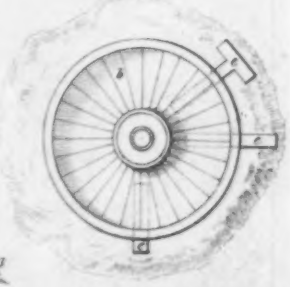
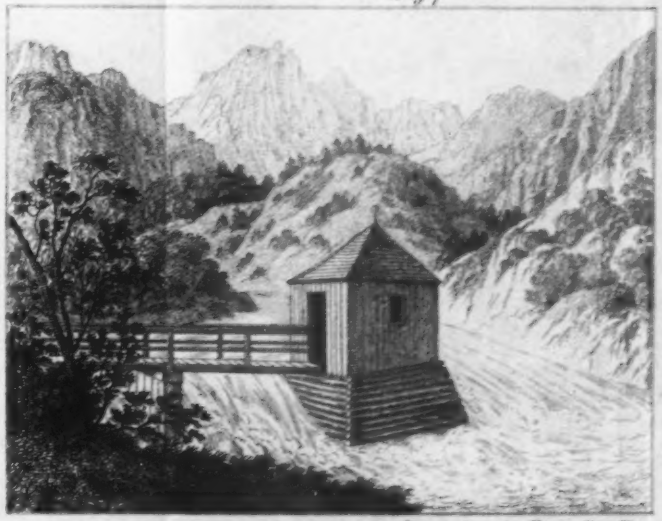


Fig. 7



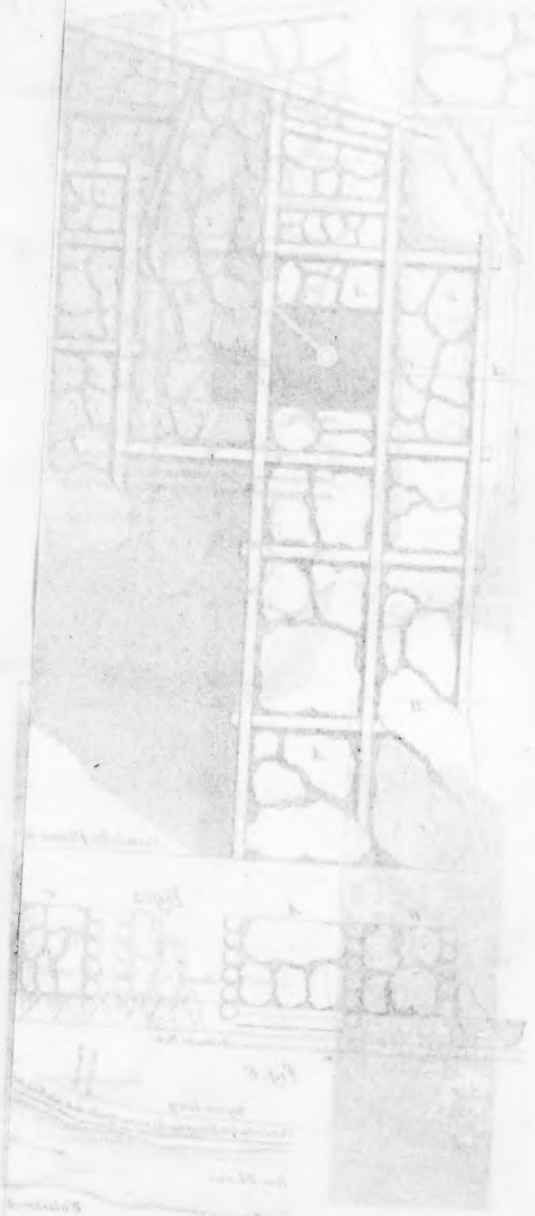


Fig 2.

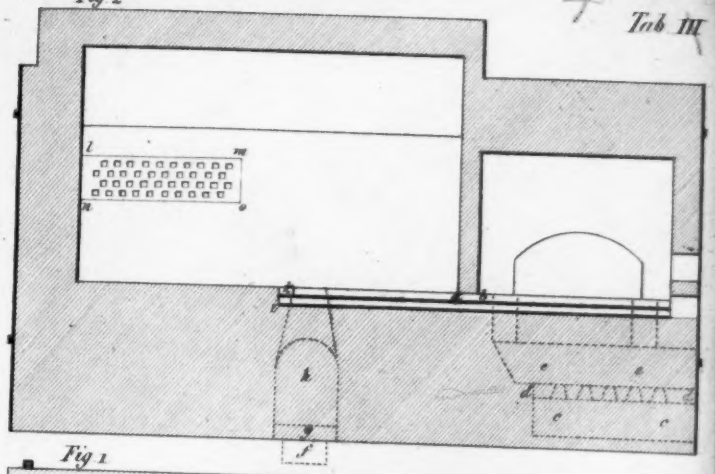


Fig 1.

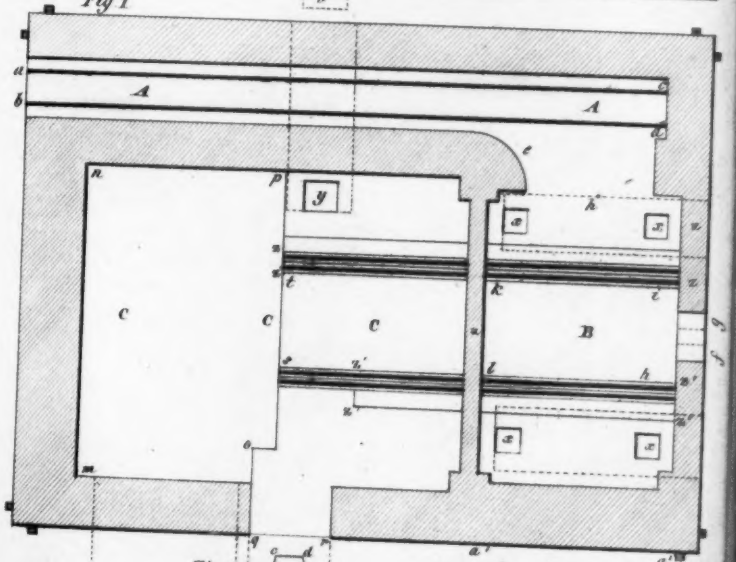


Fig. 3

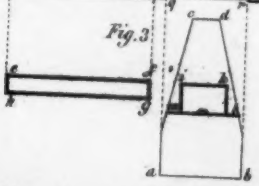
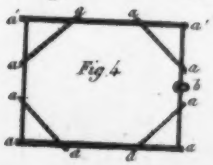



Fig. 4